

Analyse expérimentale des propriétés mécaniques des tanins

par

Benoît BOUDRIAS GABORIAU

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE
COMME EXIGENCE PARTIELLE À L'OBTENTION DE LA MAÎTRISE
AVEC MÉMOIRE EN GÉNIE MÉCANIQUE
M. Sc. A.

MONTREAL, LE 18 NOVEMBRE 2016

ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE
UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

©Tous droits réservés, Benoît Boudrias Gaboriau, 2016

©Tous droits réservés

Cette licence signifie qu'il est interdit de reproduire, d'enregistrer ou de diffuser en tout ou en partie, le présent document. Le lecteur, qui désire imprimer ou conserver sur un autre média une partie importante de ce document, doit obligatoirement en demander l'autorisation à l'auteur.

PRÉSENTATION DU JURY

CE MÉMOIRE A ÉTÉ ÉVALUÉ

PAR UN JURY COMPOSÉ DE :

M. Stéphane Hallé, directeur de mémoire
Département de génie mécanique à l'École de technologie supérieure

M. Roger Gaudreault, codirecteur de mémoire
Technologies Propres TGWT inc. – VP Recherche et Innovation

Mme Danielle Monfét, présidente du jury
Département de génie construction à l'École de technologie supérieure

M. Stanislaw Kajl, membre du jury
Département de génie mécanique à l'École de technologie supérieure

IL A FAIT L'OBJET D'UNE SOUTENANCE DEVANT JURY ET PUBLIC

LE 4 NOVEMBRE 2016

À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je tiens à remercier mon directeur de mémoire, Professeur Stéphane Hallé, grâce à qui, ce projet de maîtrise a pu être réalisé. Je le remercie sincèrement pour son temps, et son implication, durant les 24 derniers mois, qui ont permis à ce projet d'arriver à terme. Son expertise et ses précieux commentaires ont permis d'améliorer la qualité et la valeur scientifique de ce mémoire. J'adresse mes remerciements à mon codirecteur, Dr Roger Gaudreault, VP R&D et innovation chez Technologies Propres TGWT inc., pour avoir consacré une partie de son temps à ce projet et à la révision de ce mémoire. Son expérience personnelle et professionnelle ainsi que son expertise ont permis d'éclairer ma route. Sa passion et son intensité furent source d'inspiration.

Je tiens à remercier M. Mohammed Zemzem pour son temps et son expertise pour les analyses par diffraction rayon X ainsi que M. Adam Olsson de l'Université McGill pour avoir permis l'essai d'un microscope par fluorescence.

Un immense merci à Technologies Propres TGWT inc. et en son PDG M. Louis-Philippe Cloutier pour l'implication financière dont la participation à la bourse BMP. Je remercie aussi toute l'équipe de TGWT (Louis-Philippe, Louis, Linda, David, Janice, Francis, François, Mélanie, Roger, Salman, Stéphanie, Véronique) pour leur aide et leur support moral, je l'apprécie grandement. Je remercie le FQRNT et le CRSNG pour leur implication dans la bourse BMP, leur aide financière précieuse a permis la réalisation de ce projet.

Je remercie ma famille pour leurs encouragements et leur aide financière ce qui m'a permis de réaliser ce projet, l'esprit tranquille. Merci à mes amis pour leur support moral, cela m'a permis de rester focus et d'avancer malgré les difficultés rencontrées. Et en terminant, un merci particulier à ma meilleure amie Mme Myriam Beaulieu pour tous ses mots d'encouragement et ses tapes dans le dos. Elle n'a jamais cessé de croire en moi et même lorsque, moi-même, je n'y croyais plus.

ANALYSE EXPÉRIMENTALE DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES TANINS

Benoît BOUDRIAS GABORIAU

RÉSUMÉ

Des sommes substantielles sont dépensées chaque année pour remplacer des pièces endommagées par la corrosion. Plusieurs types de produits existent afin de protéger les réseaux fermés de chauffage et refroidissement contre la corrosion, dont un produit vert ; les tanins purifiés. Les objectifs de ce projet sont d'étudier les effets de la variation de la vitesse d'écoulement et de la concentration de tanins sur la couche protectrice créée par les tanins. De plus, le but est de comprendre les paramètres qui peuvent nuire aux tanins tels que l'oxygène. Une étude antérieure effectuée en laboratoire ainsi que des observations empiriques industrielles ont montré qu'une concentration de tanins de l'ordre de 275 ppm devrait être suffisante pour bien protéger le système. L'unité semi-pilote, une boucle fermée, a permis d'étudier une quinzaine de combinaisons différentes découlant des deux conditions étudiées soit la concentration de tanins et la vitesse d'écoulement. Les concentrations de 37,5, 75, 275, 550 et 1100 ppm ainsi que les vitesses d'écoulement 0,05, 0,91 et 2,13 m/s ont été étudiés. La concentration recommandée de 275 ppm s'est avérée insuffisante pour protéger la surface et réagir avec l'oxygène. L'utilisation de concentrations plus élevées (550 ppm et 1100 ppm) permet d'atteindre les critères fixés par l'industrie. En effet, les surfaces sont propres et des analyses par traitement d'images des coupons ont montré un pourcentage de surface endommagée inférieure à 6%, peu importe la vitesse d'écoulement, comparativement à plus de 40% pour une concentration de 275 ppm. En laboratoire, des essais ont été réalisés dans trois environnements : soit ouvert en présence d'oxygène, fermé en présence d'oxygène et fermé en absence d'oxygène. Les coupons soumis à un environnement ouvert présentent de l'oxyde de fer et des taches noires et/ou brunes tandis qu'en absence d'oxygène, les coupons sont en bon état et la couleur caractéristique des tanins est apparue sur les surfaces. L'oxygène est un facteur critique qui affecte les tanins et réduit la protection de la surface. Pour déterminer la provenance de ces taches, l'analyse, effectuée par diffraction rayon X réalisée sur certains échantillons, démontre que majoritairement ces taches sont constituées de fer et d'oxygène. La mesure d'absorbance des concentrations de tanins au spectrophotomètre démontre qu'à une longueur d'onde de 280 nm, il y a un épaulement caractéristique des tanins tandis qu'à 420 nm, l'intensité d'absorbance est bien moindre. La vitesse d'écoulement n'a pas d'effet sur la qualité de la couche protectrice à condition que la quantité de molécules de tanins dans l'eau soit suffisante. Au démarrage de l'unité semi-pilote, la concentration recommandée (275 ppm) n'est pas assez élevée pour réagir avec l'oxygène et créer la couche protectrice sur la surface, il faudrait donc utiliser une concentration supérieure. Dans ce cas-ci, il est recommandé d'utiliser 550ppm, mais d'autres recherches pourraient déterminer la concentration critique se situant entre 275 ppm et 550 ppm.

Mots-clés : inhibiteur de corrosion, traitement d'eau, tanins purifiés, propriétés mécaniques

EXPERIMENTAL ANALYSIS OF MECHANICAL PROPERTIES OF TANNINS

Benoît BOUDRIAS GABORIAU

ABSTRACT

Substantial amount of money is spent each year to replace parts damaged by corrosion. Several types of products are available to protect the heating and cooling closed-loops against corrosion, including green chemistry such as purified tannins. The objectives of this thesis are to study the effects of varying the flow rate and concentration of tannins on the protective layer created by the tannins. Moreover, the goal is to identify the parameters that can be detrimental to tannins such as oxygen. Earlier laboratory studies and industrial empirical observations have shown that a concentration of tannins in the order of 275 ppm should be sufficient to fully protect the system. A benchtop closed-loop, was used to study fifteen different combinations from the two following conditions: the concentration of tannins and the flow velocity. Concentrations of 37,5, 75, 275, 550 and 1100 ppm and the flow rates 0,05, 0,91 and 2,13 m/s were studied. The recommended concentration of 275 ppm proved insufficient to protect the surface and react with oxygen for the benchtop closed-loop system. The use of higher tannin concentrations (550 ppm and 1100 ppm) would meet the corrosion limits (criteria) set by the water treatment industry. Indeed, the surfaces are clean and the image analysis of coupons showed a damaged area (presence of iron oxide and black and brown spots) of less than 6%, regardless of the velocity, compared to 40% for 275 ppm. Laboratory tests were carried out in three environments: open in the presence of oxygen, closed in the presence of oxygen and closed in the absence of oxygen. Coupons subjected to an open environment are covered by iron oxide and black and/or brown spots while in the absence of oxygen, coupons are in good condition and a characteristic tannins colour appeared on surfaces. Oxygen is a critical factor that affects the tannins and the full protection of the surface. To determine the origin of these spots, the X-Ray analysis performed on some samples show that these spots consist mainly of iron and oxygen. The spectrophotometers absorbance (concentrations of tannins) shows that at a wavelength of 280 nm there is a characteristic shoulder, while at 420 nm wavelength used by handheld spectrophotometers the absorbance intensity is much lower. The velocity has no effect on the quality of the protective layer if the amount of tannin molecules in water is sufficient. A higher dosage of tannins is recommended. In this case, it is recommended to use 550 ppm, but further research could determine the critical concentration which is likely between 275 ppm and 550 ppm.

Keywords : Corrosion inhibitor, water treatment, purified tannins, mechanical properties

TABLE DES MATIÈRES

	Page
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 REVUE DE LA LITTÉRATURE	3
1.1 Les systèmes	3
1.1.1 Chaudières à vapeur	3
1.1.2 Chaudières à eau chaude et boucles fermées	6
1.2 Le programme de traitement	8
1.2.1 Les produits conventionnels	10
1.2.2 Les tanins	12
1.2.2.1 Le fonctionnement des tanins	15
1.2.2.2 Concentration des tanins	16
1.2.2.3 Le potentiel d'hydrogène	19
CHAPITRE 2 MÉTHODOLOGIE	23
2.1 Montage expérimental	23
2.1.1 Composantes du montage	24
2.1.2 Instruments de mesure	26
2.1.3 Coupons et porte-coupons	27
2.2 Méthode d'analyse	28
2.3 Protocole expérimental	29
2.4 Analyse d'image par ImageJ	34
2.5 Analyse par diffraction rayon X	35
CHAPITRE 3 RÉSULTATS ET DISCUSSION	37
3.1 Taux de cisaillement	37
3.2 Essais en laboratoire	39
3.3 Essais avec l'unité semi-pilote	43
3.3.1 Variation du pH dans l'unité semi-pilote	43
3.3.2 Couverture de la surface des coupons en acier 1010	46
3.3.3 Aspect visuel des coupons en acier 1010	48
3.4 Analyse des coupons en acier par diffraction rayon X	57
3.5 Spectrophotomètre UV-Vis	65
CONCLUSION	71
RECOMMANDATIONS	73
ANNEXE I COURBE DE PERFORMANCE DU MONTAGE	75
ANNEXE II ANALYSE D'EAU DE LA VILLE DE MONTRÉAL	77

ANNEXE III	ANALYSE D’EAU DU MONTAGE EXPÉRIMENTAL.....	85
ANNEXE IV	ANALYSE D’EAU OSMOSÉE.....	87
	LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	89

LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableau 1.1	Limites suggérées pour une chaudière tubes à feu entre 0 et 20 bars4
Tableau 1.2	Indice de corrosion (mpa) (AWT Cooling Subcommittee, 2011)20
Tableau 2.1	Spécifications techniques du Spectroquant Pharo 30029
Tableau 2.2	Concentrations et vitesses étudiées sur des coupons en acier 1010.....30
Tableau 2.3	Solution de tanins en fonction de la concentration visée32
Tableau 2.4	Spécifications techniques du Philips X'Pert XRD System (NFFA trieste, 2015)35
Tableau 3.1	Nombre de Reynolds, contrainte, et taux de cisaillement.....39
Tableau 3.2	Pourcentage de la surface relative endommagée des coupons.....46
Tableau 3.3	Conductivité et pH initiaux / finaux pour les concentrations de tanins de 37,5 ppm et 75 ppm.....50
Tableau 3.4	Conductivité et pH initiaux / finaux pour les concentrations de tanins de 275, 550 et 1100 ppm.....52
Tableau 3.5	Éléments trouvés sur les coupons Essai T03 et T50 par diffraction rayon X.....58
Tableau 3.6	Éléments trouvés sur les coupons Essai T06 et T28 par diffraction rayon X.....60
Tableau 3.7	Éléments trouvés sur les coupons Essai T 20 et T 23 par diffraction rayon X.....62
Tableau 3.8	Absorbances pour les longueurs d'onde 280nm et 420nm en fonction des différentes concentrations de tanins68
Tableau 3.9	Concentrations initiales avec le Hach DR890 et l'UV-Vis68
Tableau 3.10	Différences entre le Hach DR890 et de l'UV-Vis pour chaque concentration de tanins utilisée.....69

LISTE DES FIGURES

	Page
Figure 1.1	Différence de performance entre les produits conventionnels (avant) et le tanin TG3106 (après) (Technologies propres TGWT, 2013).....14
Figure 1.2	Concentration d'ingrédients actifs des tanins sur la surface d'acier doux en fonction du temps et de la concentration de tanins (Dargahi et al., 2015)16
Figure 1.3	Isotherme d'adsorption des tanins purifiés (TG3300) sur l'acier doux à pH 10,50 et température de la pièce.....17
Figure 1.4	Efficacité d'inhibition de la corrosion de l'acier doux en fonction de la concentration de tanins purifiés (TG 3300) (Dargahi et al., 2015)18
Figure 1.5	Efficacité d'inhibition de la corrosion sur l'acier 1010 et l'aluminium Al100 à l'aide du TG3300 (Gaudreault et al., 2013)20
Figure 2.1	Montage expérimental (Boucle semi-pilote)23
Figure 2.2	Courbe caractéristique pour chaque vitesse (1, 2 et 3) de la pompe Grundfos UPS 50-60F (Grundfos, 2014).....25
Figure 2.3	Coupon de corrosion en acier à faible concentration en carbone 1010 (3"×1/2"×1/16")27
Figure 2.4	Porte-coupon de corrosion RT4000 (Metal Samples Company, 2014).....28
Figure 2.5	Montages expérimentaux pour les essais en laboratoire sur l'oxygène.....32
Figure 2.6	Exemple d'analyse d'image sur un coupon en acier 1010.....34
Figure 3.1	Taux de cisaillement dans le montage expérimental pour un fluide newtonien.....38
Figure 3.2	Coupons soumis à un environnement ouvert en présence d'oxygène40
Figure 3.3	Coupons soumis à un environnement fermé en absence d'oxygène41
Figure 3.4	Résumé des essais dans trois environnements différents (ouvert, fermé en présence d'O ₂ et fermé en absence d'O ₂ à 275 ppm)42
Figure 3.5	Variation du pH en fonction du temps pour différentes vitesses : a) 0,05 m/s, b) 0,91 m/s, c) 2,13 m/s.....44

Figure 3.6	Variation du pH pour différentes vitesses à une concentration de tanins de 275 ppm45
Figure 3.7	Variation de la surface relative endommagée des coupons en fonction de la vitesse d'écoulement pour un différentiel de tanins47
Figure 3.8	Variation de la surface relative endommagée des coupons en fonction de la concentration de tanins pour chaque vitesse d'écoulement48
Figure 3.9	Aspect visuel des coupons en acier 1010 sans inhibiteur de corrosion49
Figure 3.10	Coupons en acier à faible teneur en carbone 1010 (37,5 ppm 75 ppm de tanins)51
Figure 3.11	Coupons en acier à faible teneur en carbone 1010 (275 et 550 ppm de tanins)54
Figure 3.12	Coupons en acier à faible teneur en carbone 1010 (1100 ppm de tanins)55
Figure 3.13	Coupons en acier doux Essais T03 et T50 analysés par diffraction rayon X.....57
Figure 3.14	Coupons en acier doux Essai T06 et T28 analysés par diffraction rayon X.....59
Figure 3.15	Coupons en acier doux- Essai T20 et T23 analysés par diffraction rayon X.....61
Figure 3.16	Répartition moyenne des divers éléments chimiques retrouvés sur les coupons (T03, T06, T20, T23, T28 et T50)64
Figure 3.17	Absorbance du TG 3304 en fonction de la longueur d'onde pour différentes concentrations de tanins (Spectroquant Pharo 300).....66
Figure 3.18	Absorbance moyenne du TG 3304 en fonction de la longueur d'onde pour différentes concentrations de tanins (Spectroquant Pharo 300)67

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

ABMA	American Boiler Manufacturers Association
ASME	American Society of Mechanical Engineers
ASTM	American Society for Testing and Materials
BS	British Standards
CRTD	Center of Research and Technology Development
NACE	National Association of Corrosion Engineers
pH	Potentiel d'hydrogène
PVC-C	Polychlorure de vinyle surchloré
QCM-D	Quartz Cristal Microbalance with dissipation

LISTE DES SYMBOLES ET UNITÉS DE MESURE

UNITÉ DE BASE

cm	centimètre
m	mètre
mm	millimètre
nm	nanomètre
po	pouce

Aire

m ²	mètre carré
----------------	-------------

Volume

m ³	mètre cube
L	litre
mL	millilitre

UNITÉ DE TEMPS

Temps

h	heure
min	minute
s	seconde

Pression

bar	bar
Pa	Pascal

Conductivité électrique

μS/cm	micro-siemens par centimètre
-------	------------------------------

UNITÉ MÉCANIQUE

Vitesse

m/s	mètre par seconde
pi/s	pied par seconde

Viscosité

kg/m/s	kilogramme par mètre par seconde
--------	----------------------------------

Débit

m ³ /s	mètre cube par seconde
US GPM	gallon américain par seconde

UNITÉ DE MASSE

Masse

g	gramme
kg	kilogramme
mg	milligramme

Masse volumique

kg/m ³	kilogramme par mètre cube
-------------------	---------------------------

UNITÉS CALORIFIQUES

°C Degré Celsius

UNITÉ DE QUANTITÉ DE MATIÈRE**Concentration**

kJ/mol kiloJoule par mole

L/mol litre par mole

mg/L milligramme par litre

mg/m² milligramme par mètre carré

mol/L mole par litre

mpa millième de pouce par année

ppb partie par milliard

ppm partie par million

SYMBOLES

A Aire de la conduite

A_b Absorbance

b Distance parcourue par la lumière

C Concentration de la solution

ε Absorptivité molaire

I Intensité de la lumière sortante

I_o Intensité de la lumière entrante

Q Débit

T Transmittance

V Vitesse d'écoulement

INTRODUCTION

The National Association of Corrosion Engineers (NACE) estime qu'il se dépense environ 276 milliards de dollars américains en coût direct chaque année pour remplacer des pièces dégradées par la corrosion, et ce seulement aux États-Unis (NACE, 2002). Des sommes astronomiques sont dépensées afin de remplacer les structures endommagées, il devient donc nécessaire de développer de nouvelles méthodes de protection contre la corrosion. Dans certains cas, il est possible de prévenir la corrosion en recouvrant la surface d'un enduit ou d'un placage. Dans d'autres situations, par exemple une tuyauterie, il est impossible d'appliquer ce type de protection de surface à l'intérieur. Plusieurs types d'industries utilisent des chaudières (à vapeur ou à eau chaude) et des réseaux fermés dans leurs procédés ou pour le chauffage et la climatisation des bâtiments. Différents types de traitement conventionnels sont employés, regroupant divers produits chimiques, chacun ayant une ou plusieurs fonctions spécifiques. Cependant, certains produits constituent un risque pour la santé, l'environnement et ils limitent les paramètres d'opération des équipements. Une révolution a commencé dans le domaine du traitement de l'eau des chaudières et réseaux fermés, soit l'utilisation d'une chimie verte : les tanins purifiés. Ces tanins purifiés, extraits d'écorces et/ou d'arbres, créent une barrière entre les surfaces et les fluides sous forme d'une couche mince, en plus de contrôler la cristallisation de certains minéraux dans la solution (dispersant naturel) et d'être un réducteur d'oxygène. Beaucoup de recherches sont effectuées en ce moment pour améliorer la compréhension du fonctionnement des tanins. Cependant, certains phénomènes, observés en laboratoire, ne peuvent être observés dans les installations industrielles, soit chez les clients. Plusieurs interrogations ont été soulevées concernant les propriétés mécaniques de la couche de tanins purifiés. Quel est l'effet de la concentration du tanin et de la vitesse de l'écoulement sur la couche protectrice ? Quels sont les effets du cisaillement induit par la vitesse de circulation du fluide sur la couche de tanins ?

L'objectif de ce mémoire est de développer une méthode d'analyse fiable de la couche de tanins purifiés et d'analyser le comportement de cette couche soumise à différentes conditions hydrauliques. Plus spécifiquement, il s'agira de : développer un banc d'essai pour reproduire les conditions d'écoulement similaires à celles rencontrées dans les systèmes industriels. Ce banc d'essai est utilisé pour étudier :

- L'effet de la variation de la vitesse de l'écoulement.
- L'effet de la variation de la concentration des tanins.
- La réaction des tanins au démarrage du système.
- Les paramètres qui peuvent nuire aux tanins et améliorer les connaissances sur le fonctionnement des tanins.

Ce mémoire est structuré comme suit : tout d'abord, les études en lien avec la recherche sont présentées. Ensuite, le chapitre 2 est consacré à la méthodologie et au montage expérimental, le chapitre 3 présente et analyse les résultats obtenus. Pour terminer, la conclusion et les recommandations qui découlent du projet sont présentées.

CHAPITRE 1

REVUE DE LA LITTÉRATURE

L'eau est utilisée pour arroser, consommer, nettoyer, refroidir, chauffer, pour la préparation de nourriture ou la dilution de produits chimiques, etc. Que ce soit à hautes températures et hautes pressions dans une chaudière à vapeur ou à grands débits et à long terme dans une boucle fermée, l'utilisation de l'eau dans un système apporte son lot de défis. Tous les paramètres de l'eau et tout ce qu'elle contient peuvent s'avérer un problème pour l'opération et l'intégrité des installations. Les dommages causés aux équipements sont susceptibles d'entraîner des risques pour la santé, en plus de la perte d'efficacité des systèmes. Des coûts importants d'opération, d'entretien et de remplacement peuvent être engendrés par une mauvaise stratégie de traitement d'eau.

1.1 Les systèmes

Tout d'abord, il est important de comprendre les raisons pour lesquelles il y a traitement. Les clients investissent massivement dans l'installation, l'entretien et l'opération de leurs systèmes. En investissant dans les traitements chimiques, ils désirent protéger les équipements et leurs investissements contre la dégradation, mais aussi éviter des arrêts non prévus qui peuvent nuire à l'efficacité et à la rentabilité des opérations.

1.1.1 Chaudières à vapeur

Plusieurs types d'industries utilisent la vapeur dans leurs procédés (cuisson, séchage, chauffage, humidification, stérilisation, etc.) qui est nécessairement produite par une chaudière à vapeur. Il existe plusieurs types de chaudières et une panoplie de conceptions toutes différentes selon les fabricants : électrique, nucléaire, tubes à feu et tubes à eau. Ces deux dernières peuvent fonctionner au gaz naturel, carburant lourd, mazout, charbon ou à la biomasse.

Ces équipements sont des vaisseaux sous pression qui peuvent devenir, si l'opération et l'entretien sont déficients, des bombes à retardement. L'ASME, le British Standards (BS) et l'ABMA suggèrent des balises d'opération, de paramètres, d'entretien et de traitement de l'eau des chaudières pour assurer le bon fonctionnement. Il est primordial que les paramètres de l'eau (Conductivité, pH, dureté, alcalinité, etc.) soient bien contrôlés pour conserver l'intégrité de l'opération, la pureté de la vapeur et la structure des équipements. Les paramètres diffèrent selon le type de chaudière, l'utilisation et la pression d'opération. Le tableau suivant présente les paramètres suggérés par l'ASME pour une chaudière à tubes à feu.

Tableau 1.1 Limites suggérées pour une chaudière tubes à feu entre 0 et 20 bars
(ASME CRTD, 2003)

Pourcentage d'eau d'appoint : Jusqu'à 100% de l'eau d'alimentation Conditions : Sans surchauffeur, turbine ou de restriction de procédés sur la pureté de la vapeur Pureté de la vapeur : 1,0 ppm de solides dissous totaux	
Pression d'opération du réservoir	0-300 psig 0-2,07 MPa
Eau d'alimentation	
Oxygène dissous ppm (mg/l) – mesuré Avant l'ajout d'oxydoréducteur chimique	<0,007
Fer total ppm Fe	<0,1
Cuivre total ppm Cu	<0,05
Dureté totale ppm *	<1,0
pH @ 25°C	8,3-10,5
Carbone organique total non volatile ppm C	<10
Matières huileuses ppm	<1
Eau de la chaudière	
Silice ppm (mg/l) SiO ₂	<150
Alcalinité totale ppm *	<700
Alcalinité OH libre ppm*	Non spécifié
Conductivité spécifique µmhos/cm (µS/cm) @ 25°C sans neutralisation	<7000
*En équivalence CaCO ₃	

Il est important de contrôler l'eau d'appoint et l'eau de la chaudière par des méthodes de prétraitement et des produits chimiques directement dans la chaudière. Le contrôle de la quantité d'oxygène est primordial et l'ASME suggère une concentration maximale d'O₂ dans l'eau d'appoint de 7 parties par milliard (ppb). La haute température et la forte pression justifient l'importance du contrôle et du traitement de l'eau, car l'entartrage et la corrosion peuvent causer de graves dommages. Généralement, le taux de corrosion sur l'acier augmente en fonction de la concentration d'oxygène et de la température de l'eau (Banica C-E et al., 2002).

Lorsqu'on fait bouillir de l'eau avec une bouilloire, à plus ou moins long terme, il y a généralement formation d'un dépôt au fond et sur les parois en contact avec l'eau. Le même effet se produit dans une chaudière à vapeur, l'eau crée des dépôts sur les surfaces ou dans les tuyaux, réduisant le transfert thermique et l'efficacité de la chaudière. Une température élevée et la forte pression affectent la concentration des minéraux en suspension et dissous dans l'eau, car la solubilité dans l'eau de ces derniers augmente avec la température (The Nalco Water Handbook, 2009). C'est une des raisons pour lesquelles, plus la température et la pression d'opération d'une chaudière sont grandes, plus les limites acceptables des paramètres sont basses. Sans programme de traitement, le nombre de purges sera considérable pour maintenir une concentration adéquate de minéraux. Cependant, une augmentation des purges signifie une utilisation d'une plus grande quantité d'eau et une augmentation de la consommation énergétique pour chauffer cette eau fraîche. Le carbonate de calcium et de magnésium précipitent au fond de la chaudière ou se collent aux parois et inhibent le transfert de chaleur, ce qui crée des zones surchauffées. La précipitation des carbonates peut également former des boues au fond de la chaudière. Il y a alors initiation de la corrosion sous cette couche si les purges de fond ne sont pas correctement effectuées ou suffisamment fréquentes.

D'autres électrolytes, tels que le bicarbonate, en contact avec la haute température, vont se décomposer en d'autres composantes, dont le dioxyde de carbone (CO₂).

Le dioxyde de carbone, qui est un gaz, est emporté avec la vapeur et se retrouve dans les condensats où il est partiellement hydraté pour former de l'acide carbonique (H_2CO_3) (Colin Frayne, 2002). L'acide carbonique s'attaque à la tuyauterie de retour de l'eau condensée, causant de la corrosion et réduisant l'épaisseur de la paroi. Les tuyaux sont fragilisés et il y a risque de rupture et de blessure si quelqu'un se trouve à proximité. Par exemple, dans une chaudière « tubes à eau », les dépôts peuvent bloquer les tuyaux et les régions sans eau sont ainsi surchauffées ce qui peut conduire à la rupture des tuyaux.

En prétraitant l'eau d'alimentation et en traitant l'eau des chaudières, l'opérateur s'assure que l'équipement reste en bon état. Le traitement de l'eau protège la chaudière contre la corrosion et assure que sa durée de vie soit conforme aux spécifications du fabricant. De plus, le traitement assure une efficacité optimale en gardant les parois propres (favorisant l'échange thermique) et permet une réduction des coûts d'entretien et d'énergie.

1.1.2 Chaudières à eau chaude et boucles fermées

Les boucles ou réseaux fermés sont utilisés pour transporter l'énergie (chauffage ou refroidissement) d'un point A à un point B, entre deux échangeurs. Ces types de systèmes sont multimétaux, il comporte de l'acier à faible concentration de carbone ou inoxydable (alimentaire) pour la tuyauterie, de l'aluminium (chaudière à eau chaude) et du cuivre (échangeurs de chaleur). En climatisation, ce système crée le lien entre le refroidisseur et le système de ventilation par l'entremise d'échangeurs. Certains systèmes de chauffage font appel à des chaudières à l'eau chaude en acier ou en aluminium qui fonctionnent à des températures et pressions moins élevées que les chaudières à vapeur.

Ce type de réseau est rempli directement avec l'eau provenant du système municipal. Les conditions d'opération étant moins extrêmes que les chaudières à vapeur. Il est possible de bien contrôler les paramètres de l'eau avec un programme de traitement chimique sans avoir recourt à des traitements mécaniques.

Généralement, il n'y a pratiquement pas d'apport d'eau dans les réseaux fermés, il y a donc un long temps de contact entre l'eau et les produits, ce qui leur laisse le temps d'agir.

Les réseaux fermés peuvent être divisés en deux groupes : les réseaux pour le chauffage et les réseaux de refroidissement. Ils s'opèrent de la même façon, mais à des températures différentes. Les systèmes à eau chaude opèrent entre une température minimale de 60°C et une température maximale inférieure à 100°C. L'eau doit être assez chaude pour éviter le développement de bactéries sans toutefois être sous forme de vapeur.

Puisque le taux d'oxygène dissous dans l'eau est fonction de la température, un réseau d'eau froide demandera donc une plus grande attention et un meilleur contrôle de la concentration d'oxygène. Tel que mentionné précédemment, le taux de corrosion augmente avec la concentration d'oxygène et la température de l'eau. Les systèmes d'eau refroidie opèrent, pour la climatisation, entre 10 et 12°C (Robert C. Rosaler, 2004). Il existe aussi différents réseaux fermés utilisés dans les procédés industriels servant au refroidissement qui opèrent à différentes températures. L'environnement idéal pour le développement des bactéries se situe entre 25 et 45°C. Certains produits chimiques servent de nourriture aux bactéries qui peuvent se développer et créer un biofilm. La corrosion et l'encrassement des systèmes sont causés en partie par les biofilms, des dépôts isolants qui réduisent le transfert de chaleur entre la surface d'échange et le fluide caloporteur (The Nalco Water Handbook, 2009).

Les boucles fermées n'ont pratiquement aucune évaporation et l'eau, théoriquement, n'y est pratiquement pas renouvelée sauf s'il y a des bris, des fuites ou des modifications. Il n'y a pas de contact avec l'air ambiant à l'exception des systèmes utilisant des réservoirs d'expansion ouverts à l'atmosphère. Un réseau mal entretenu qui a des fuites devient difficile à traiter, car le taux d'ajout d'eau d'appoint est plus élevé, ajoutant plus d'oxygène, de minéraux et de débris au réseau.

Ces derniers induisent la corrosion, le tartre et servent de nourriture aux bactéries. L'entartrage des échangeurs réduit leurs efficacités et peut même créer de la restriction dans les tubes. La réduction du transfert thermique ainsi que l'augmentation des pertes de charge dues à la résistance causée par le tartre contribuent à l'augmentation de la facture énergétique. La corrosion provoquée dans la tuyauterie libère de la limaille de fer dans l'eau qui peut finir par endommager les pompes et les équipements du système en plus d'endommager la tuyauterie à d'autres endroits.

La préservation du système nécessite un bon contrôle des paramètres et un bon traitement. Le long temps de contact permet aux produits de réduire la dureté, l'oxygène et d'empêcher la prolifération des bactéries.

1.2 Le programme de traitement

Utiliser un système (chaudière ou réseau fermé) sans traitement peut s'avérer désastreux et coûteux. Il est donc impératif de mettre en application un programme de traitement combiné à un système de prétraitement de l'eau d'appoint. L'eau est un solvant universel qui varie d'une région géographique et d'une saison à l'autre. Toutes les sources d'eau contiennent diverses concentrations de minéraux, de gaz dissous en plus d'avoir des particules solides majoritairement inorganiques et/ou métalliques et du sable. De plus, l'eau peut contenir des éléments organiques en suspension comme des algues (Colin Frayne, 2002).

À cause de la haute température, de la haute pression et du temps de contact beaucoup plus court, les chaudières à vapeur sont beaucoup moins permissives sur les paramètres de l'eau comparativement aux réseaux fermés. Il est donc important que la qualité de l'eau d'appoint soit excellente en contrôlant ces paramètres, car les minéraux, l'oxygène dissous et les diverses matières en suspension peuvent nuire à l'opération de la chaudière.

Différents équipements de prétraitement sont utilisés en fonction de la qualité d'eau d'entrée et de celle requise par la chaudière. Lorsque la source d'eau provient d'une ville, cette

dernière est déjà filtrée et traitée afin d'y extraire les impuretés. L'eau provenant de rivières, de lacs ou de puits nécessite un peu plus de précautions. Les particules solides ou organiques, débris, les sédiments solides sont filtrés par des systèmes de filtration (ex. : filtration aux sables) en amont du système d'eau.

Lorsque l'alcalinité de l'eau est très élevée et que les produits chimiques ne suffisent pas, certains systèmes utilisent un échangeur d'ions comme un adoucisseur, mais avec un autre type de résine. L'alcalinité est la mesure de la capacité de l'eau à neutraliser les acides. Cette capacité provient de certains minéraux présents dans l'eau naturelle tels que le bicarbonate (HCO_3^-), le carbonate (CO_3^{2-}), les hydroxydes (OH^-) et dans une moindre mesure l'ammoniac (NH_3), la silice, les phosphates, les bases organiques et les borates (Nancy E. et al., 2010). Par exemple, à température élevée, une molécule de bicarbonate de calcium se transforme et devient du carbonate de calcium (CaCO_3), du dioxyde de carbone (CO_2) et de l'eau (H_2O) (Colin Frayne, 2002).

La précipitation de certains sels est également un problème grave pour l'opération d'une chaudière. Par exemple en précipitant sur la paroi, les sels de carbonates et de phosphates deviennent du tartre et réduisent le transfert de chaleur créant une zone de surchauffe de l'équipement. La dureté de l'eau est contrôlée à l'aide d'adoucisseur contenant des résines. La résine est utilisée pour capter les cations tels que le Ca^{2+} et le Mg^{2+} . Lorsque saturée, la résine est régénérée à l'aide d'une solution saline pour déloger les ions de calcium et de magnésium et les rejeter au drain.

L'un des paramètres critiques est l'oxygène dissous dans l'eau. Pour aider le traitement chimique, une partie de l'oxygène dissous peut être évacué mécaniquement à l'aide d'un désaérateur.

Une partie de la vapeur est envoyée vers le désaérateur pour augmenter la température de l'eau d'appoint, car plus la température augmente et plus la concentration d'oxygène dissous dans l'eau diminue (Robert C. Rosaler, 2004). L'eau et la vapeur sont vaporisées dans le désaérateur et, à l'aide de la température élevée et du brassage causé par la vaporisation,

l'oxygène, plus léger, se retrouve dans le haut du réservoir. Un système s'assure de purger les gaz vers l'extérieur.

Les réseaux fermés sont beaucoup plus permissifs sur les paramètres chimiques de l'eau. Ils sont dans un premier temps opérés dans des plages de température et de pression nettement inférieures aux chaudières à vapeur. Théoriquement, l'eau d'un réseau ne change pratiquement pas sauf s'il y a des fuites ou des modifications du système, ce qui fait qu'il y a de très longs temps de contact entre les produits chimiques, l'eau et le réseau. Ces derniers sont donc en mesure de mieux contrôler les paramètres et d'éliminer l'oxygène, la dureté et les autres minéraux.

Il existe plusieurs types de systèmes de prétraitement de l'eau, tous ayant une fonction bien définie. La clé du succès d'un bon programme de traitement passe d'abord et avant tout par une eau d'appoint de qualité. Par la suite, les produits chimiques prendront le relais afin de contrôler les paramètres de l'eau et protéger les équipements contre la corrosion.

1.2.1 Les produits conventionnels

Il existe plusieurs types de programmes de traitements conventionnels pour les chaudières et les réseaux fermés chacun adapté aux conditions d'opération. Le traitement type des chaudières à vapeur comprend généralement quatre produits. Les systèmes de prétraitement réduisent en grande partie les contaminants de l'eau et les produits chimiques font l'ajustement final. Les produits chimiques sont conçus pour éliminer l'oxygène, les minéraux, contrôler le pH et la qualité de la vapeur.

Les produits conventionnels sont utilisés pour contrôler la formation du tartre et de la corrosion dans la chaudière. Sans traitement, l'ébullition de l'eau est incontrôlable et cela crée des problèmes d'opération et d'emportement qui réduisent la qualité de la vapeur.

La concentration des produits chimiques dépend du type de chaudière, du type d'eau et de la pression d'opération. Il est important de considérer que plus la pression d'opération est élevée, plus les paramètres critiques sont sévères, ce qui affectera le dosage. Le sulfite de sodium (Na_2SO_3) est utilisé comme réducteur. En réaction avec l'oxygène, le sulfite devient un sulfate de sodium (Na_2SO_4) et il est évacué par les purges de surface et de fond. L'excédent d'oxygène dissous qui n'est pas éliminé par la désaération mécanique est ainsi éliminé chimiquement.

L'acier, exposé à un pH élevé, se passive créant une couche passive d'oxyde de fer (magnétite) qui protège les parois. Cette couche se crée dans des conditions stables et dans une concentration d'oxygène faible à un pH situé entre 10,5 et 11,5, mais possible jusqu'à un pH de 12 (Colin Frayne, 2002). Il est généralement nécessaire d'injecter de l'hydroxyde de sodium (NaOH) afin de contrôler le pH ainsi que de contrôler l'alcalinité de l'eau pour la garder dans les limites cibles.

Les polymères sont utilisés pour contrôler les dépôts. Ils sont utilisés pour éviter l'entartrement des surfaces et les boues qui peuvent s'accumuler. Ils les dispersent dans la solution ce qui permet de les évacuer par les purges de surface et de fond.

Pour contrôler la vapeur et les condensats, des amines peuvent être injectées dans la chaudière ou dans la vapeur. Les amines sont conçues pour protéger les conduites de retour de condensats contre la corrosion. Le dioxyde de carbone, qui est un gaz, se retrouve mélangé à la vapeur. En contact avec l'eau condensée, il forme de l'acide carbonique qui s'attaque à la tuyauterie et amincit les parois.

Les produits conventionnels peuvent supporter de très hautes pressions et températures d'opération. Cependant, ils sont efficaces lorsque la conductivité est inférieure à environ

3000 microsiemens par centimètre ($\mu\text{S}/\text{cm}$), au-delà de cette limite, le potentiel de précipitation devient plus important. Le système de contrôle surveille en temps réel la conductivité à l'aide d'une sonde et lorsque la conductivité augmente au-delà de la limite, le système purge de l'eau, ce sont les purges de surface.

Pour les réseaux fermés, les conditions d'opération sont moins exigeantes. Les réseaux fermés doivent être protégés contre la corrosion et le tartre. Généralement, les réseaux fermés sont remplis avec l'eau de la ville sans prétraitement qui contient des sels minéraux et du gaz dissous. Plusieurs types de traitements existent, dont les inhibiteurs à base de nitrites et à base de molybdates. Le molybdate en réaction avec l'oxygène crée une couche de protection sur les parois. Pour protéger le cuivre et ses alliages comme le laiton, ces produits contiennent aussi des inhibiteurs non ferreux tels que le mercaptobenzothiazole, le benzotriazole et le tolyltriazole (Robert C. Rosaler, 2004).

Généralement, lorsque le réseau fermé est stabilisé, il n'y a pratiquement plus de travail à faire. En effet, il suffit de vérifier régulièrement les paramètres de l'eau et de s'assurer qu'il n'y a aucun problème ou contamination. De plus, s'il n'y a pas de purge et d'apport d'eau, le produit reste à l'intérieur et protège le système contre la corrosion pendant de longues périodes sans arrêt.

1.2.2 Les tanins

Les tanins sont des produits naturels et biodégradables qu'il est possible de retrouver un peu partout dans le monde. À ce jour, plus de 1000 molécules de tanins ont été identifiées. Les molécules de tanins se retrouvent dans la biomasse telle que l'écorce, le bois, les feuilles, les fruits, les racines et les graines (Khanbabaee et al, 2001).

Ainsi, les tanins, utilisés pour le traitement des chaudières à vapeur et les réseaux fermés, sont obtenus à partir du bois d'un arbre d'Amérique du Sud (Colin Frayne et al., 2001).

À la suite d'années de recherche, les scientifiques ont découvert que des impuretés nuisaient à la performance des tanins. Des méthodes d'extraction, de filtration et de purification ont été développées afin d'obtenir les tanins purifiés qui sont actuellement utilisés. Depuis plus de quatre décennies, les tanins purifiés sont utilisés pour protéger divers équipements contre la détérioration causée par une mauvaise qualité d'eau. Comparativement aux traitements conventionnels qui nécessitent plusieurs produits (hydroxyde de sodium, polymères, amines, sulfites), les programmes de traitement basés sur les tanins purifiés nécessitent un seul produit. Ceci permet de réduire l'inventaire et les manipulations ainsi que le nombre d'analyses à faire pour valider la concentration. Les tanins étant de sources naturelles, l'impact sur la santé est moindre que certains produits conventionnels. Les tanins purifiés permettent une diminution de la consommation d'eau et de carburant reliée aux chaudières à vapeur. La figure 1.1 démontre les différences entre un programme conventionnel et un programme à base de tanins purifiés pour les chaudières à vapeur.

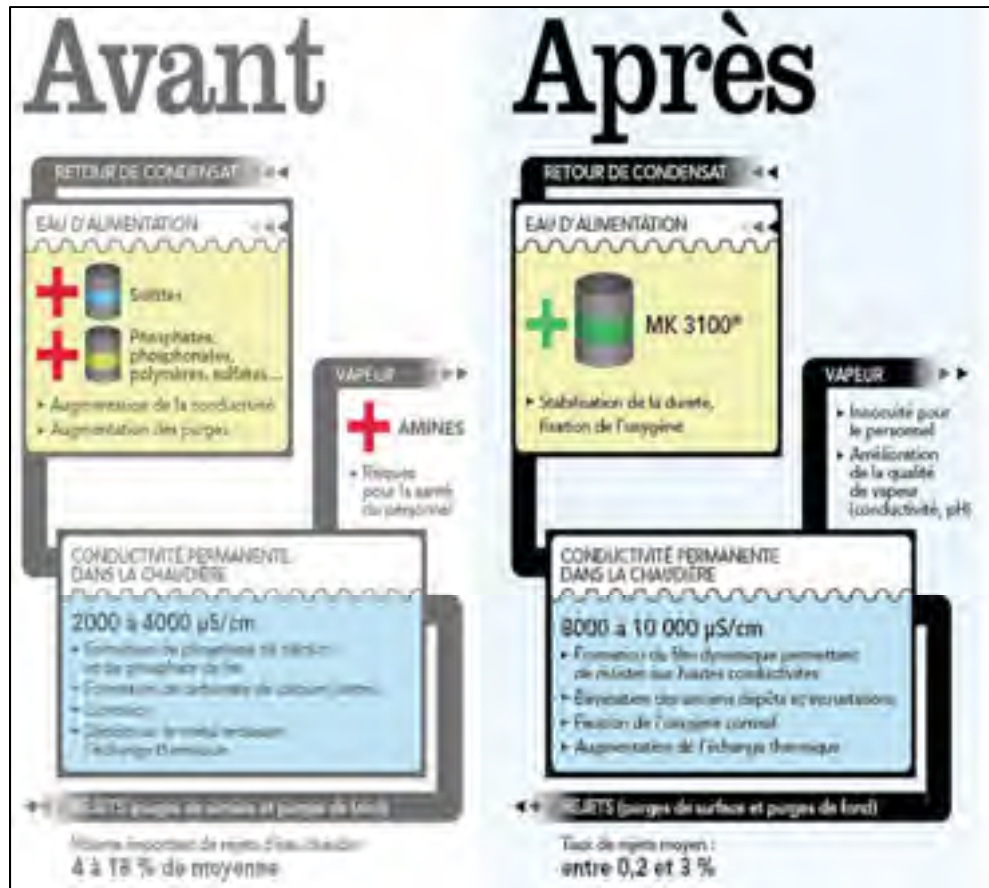


Figure 1.1 Différence de performance entre les produits conventionnels (avant) et le tanin TG3106 (après) (Technologies propres TGWT, 2013)

Les tanins purifiés performant très bien à des conductivités supérieures comparativement aux produits conventionnels. Les tanins peuvent supporter une plus grande concentration de sels minéraux, ce qui permet une augmentation des cycles de concentration et une réduction du nombre de purges à effectuer afin de maintenir la conductivité cible. Tout cela se traduit par une diminution de la consommation d'eau et de l'énergie utilisée. Le tanin (TG3304), conçu pour les réseaux fermés, agit de la même façon. Ajouté au réseau, il se propage tout en nettoyant le tartre de la tuyauterie, des échangeurs et de tous les équipements connectés au réseau. Il crée une mince couche protectrice sur les parois, en plus d'agir comme réducteur et diminuer l'oxygène contenu dans l'eau.

Dans un réseau fermé, le tanin est plus permissif sur les paramètres de la qualité de l'eau, car le long temps de contact laisse le temps au produit d'agir et de contrôler les paramètres tels que la dureté.

1.2.2.1 Le fonctionnement des tanins

Les tanins purifiés sont utilisés pour le traitement des chaudières à vapeur et des réseaux fermés. Afin de bien protéger les équipements contre la corrosion et la déposition, une quantité prédéterminée, fonction de la quantité d'eau, est injectée directement dans l'eau. La concentration effective de tanins dans l'eau peut tout de même être altérée à la baisse avec le temps, car les molécules réagissent avec l'oxygène et les dépôts, mécanisme à être élucidé. L'objectif est de maintenir une concentration résiduelle de tanins dans l'eau afin d'assurer une protection optimale.

L'écoulement mélange l'eau et le tanin, ce qui permet de mettre toutes les parois touchées par l'eau en contact avec les tanins. Dans un premier temps, les molécules de tanins se mélangent à l'eau du réseau ou de la chaudière. Les surfaces peuvent être avec le temps couvertes de corrosion ou de tartre. En premier lieu, les molécules commencent à s'adsorber sur la surface, les produits à base de tanins purifiés recouvrent absolument tout en s'attaquant directement à la corrosion et au tartre. L'adsorption est le phénomène par lequel un gaz, un liquide ou une substance dissoute adhère sur une surface (The Water Dictionary, 2000). En d'autres mots, les molécules viennent s'accrocher sur une surface solide à l'opposé de l'absorption où les molécules entrent dans la matière (une éponge). Le mécanisme d'adsorption est réversible, car les liens reliant les molécules de tanins à la paroi peuvent se briser (détachement). Les molécules sont liées entre elles, entre autres, par des interactions électrostatiques. Par la suite, lorsque la surface est propre et sans dépôts, les tanins créent une couche protectrice sur toute la surface, faisant office d'une barrière contre les agressions des constituants de l'eau. Cette couche protège contre l'oxygène et les sels afin d'empêcher la formation de corrosion et de tartre.

En opération normale, les molécules de tanins s'adsorbent et se désorbent de la surface, selon un équilibre chimique qui s'établit. Cependant, les molécules peuvent se reconformer, se réarranger de façon à être thermodynamiquement plus stables. L'eau contient de l'oxygène dissous qui, en contact avec les surfaces métalliques, cause de la corrosion. Le tanin est un réducteur et, en contact avec l'oxygène, il crée une réaction d'oxydoréduction (E.L. Streatfield, 1962). C'est-à-dire qu'il y a des échanges d'électrons entre la molécule de tanin et l'oxygène, le résultat étant l'oxydation des molécules de tanins et une diminution de la concentration d'oxygène dans l'eau. Ceci permet de réduire le taux de corrosion des surfaces.

1.2.2.2 Concentration des tanins

La capacité de protection contre la corrosion dépend de la concentration de tanins dans l'eau. Évidemment, il y a une limite minimale à respecter afin d'obtenir de bons résultats. La figure 1.2 démontre la concentration de tanins adsorbés sur la surface d'acier doux en fonction du temps pour une concentration donnée dans la solution à 20 °C et un pH de 10,5.

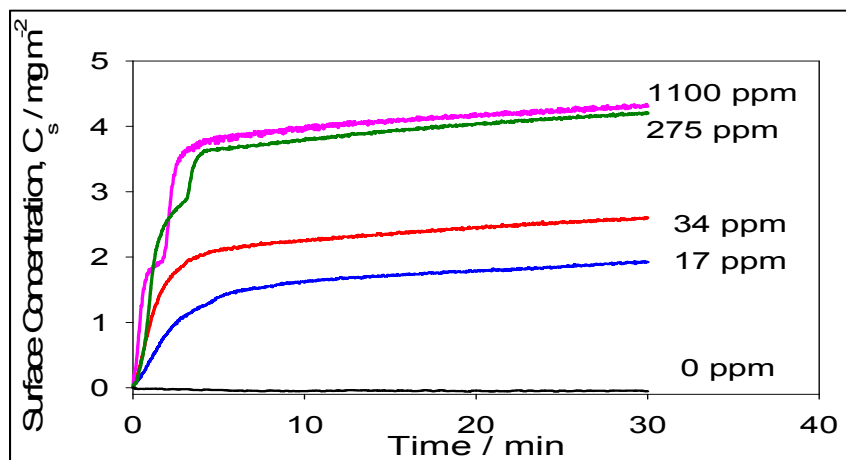


Figure 1.2 Concentration d'ingrédients actifs des tanins sur la surface d'acier doux en fonction du temps et de la concentration de tanins (Dargahi et al., 2015)

La concentration à la surface augmente rapidement dans les 5-15 premières minutes et, par la suite, plus lentement jusqu'à atteindre un état d'équilibre (Gaudreault et al., 2013). Plus la

concentration de tanins dans la solution augmente, moins il y aura d'écart entre les concentrations maximales de surface. En observant la figure 1.2, il est possible de constater qu'il n'y a pas une très grande différence entre 275 parties par million (ppm) et 1100 ppm, ce qui signifie qu'à un certain niveau, une concentration supérieure n'est peut-être pas nécessaire du point de vue strict de la formation d'une couche protectrice de tanins visant l'inhibition de la corrosion. La figure 1.3 montre la variation de la concentration de tanins de surface en fonction de la concentration d'ingrédients actifs de la solution (isotherme d'adsorption).

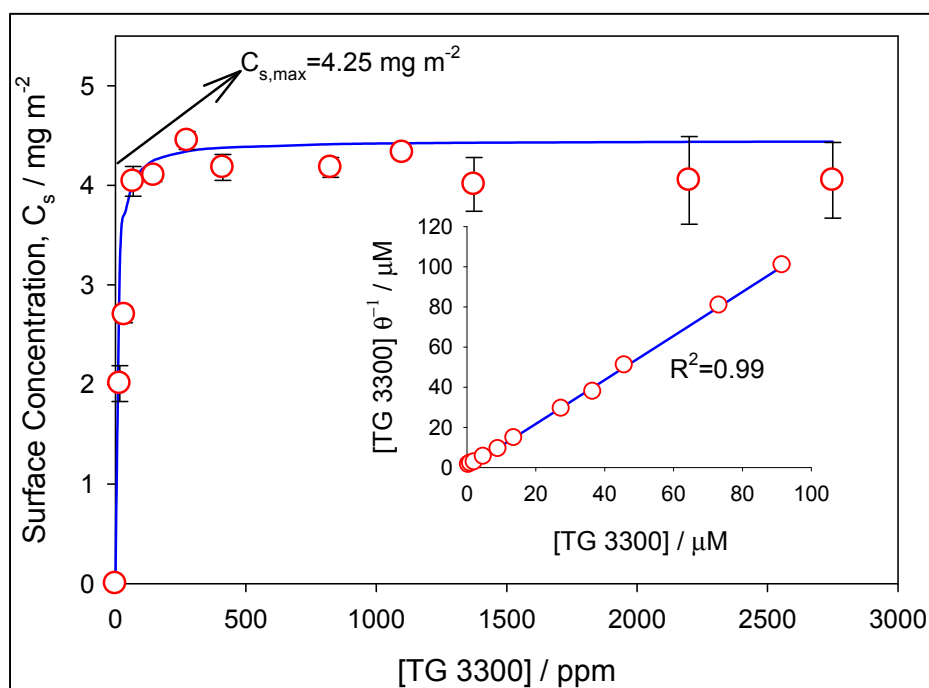


Figure 1.3 Isotherme d'adsorption des tanins purifiés (TG3300) sur l'acier doux à pH 10,50 et température de la pièce (Dargahi et al., 2015)

La concentration maximale de tanins adsorbés est de 4,25 mg/m². Une concentration supérieure à environ 275ppm n'augmente pas la concentration à la surface et possiblement l'épaisseur de la couche. Une concentration inférieure à environ 275 ppm fait décroître exponentiellement la concentration en surface et ainsi réduit rapidement la capacité d'inhibition de la corrosion par les tanins. Les concentrations de surface en fonction de la concentration de tanins sont obtenues à l'aide d'une microbalance au quartz avec dissipation (QCM-D) et l'énergie d'adsorption de Gibbs ΔG_{ads} à l'aide de l'équation d'isotherme de Langmuir correspondante. L'énergie d'adsorption de Gibbs ($\Delta G_{ads} = -47.36 \text{ kJ mol}^{-1}$) (Dargahi et al, 2014) indique la force d'adhésion des molécules de tanin sur la paroi métallique, dans ce cas-ci, sur une surface en acier à faible teneur en carbone.

Un chiffre élevé et négatif signifie une adsorption spontanée et forte, tandis qu'à l'inverse, un chiffre positif aurait signifié une répulsion entre les molécules et la surface. La figure 1.4 présente l'efficacité d'inhibition de la corrosion de l'acier doux en fonction de la concentration de tanins après 3 heures dans une solution à 70°C et pH 10,5 :

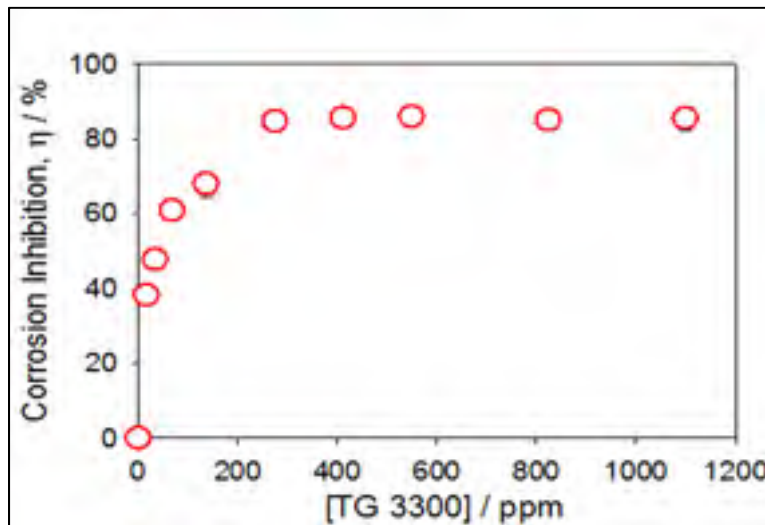


Figure 1.4 Efficacité d'inhibition de la corrosion de l'acier doux en fonction de la concentration de tanins purifiés (TG 3300) (Dargahi et al., 2015)

L'utilisation d'une concentration plus élevée de tanins n'augmente pas l'efficacité d'inhibition de la corrosion, car un plateau est atteint à partir d'environ 275 ppm. L'utilisation des tanins ne se limite pas à une injection unique, mais à des injections continues ou périodiques afin de maintenir une concentration d'environ 275 ppm. En pratique, des tests à l'aide d'un colorimètre sont effectués afin de valider cette concentration et apporter des changements à la stratégie d'injection si nécessaire.

En résumé, maintenir une concentration de tanins trop élevée, d'un point de vue strict de la formation d'une couche de protection n'augmente pas l'efficacité effective d'inhibition de la corrosion. Par contre, une concentration insuffisante aura comme conséquence de réduire les capacités d'inhibition, car la concentration de surface est moindre et la couche protectrice de tanins s'en retrouve moins uniforme. Par conséquent, l'utilisation des tanins pour protéger efficacement les équipements contre la corrosion nécessite une concentration minimale, au-dessus de cette limite, il s'agit d'un choix financier et de contraintes du procédé.

1.2.2.3 Le potentiel d'hydrogène

Le potentiel d'hydrogène (pH) est un paramètre très important pour l'efficacité des tanins et la protection des métaux. Le pH a une grande influence sur les matériaux. Par exemple, certains matériaux ont une très grande résistance dans une solution à pH très élevé tandis que d'autres se dissolvent dans les mêmes conditions. Il est important d'adapter le programme de traitement chimique aux matériaux de fabrication de l'équipement. L'acier est le matériau principalement utilisé dans les chaudières et réseaux fermés, mais l'aluminium se taille une place de plus en plus importante dans les chaudières à eau chaude grâce à ces propriétés mécaniques et thermiques. Cependant, le défi principal est l'utilisation des tanins dans un système composé de plusieurs types de matériaux, car chacun de ces derniers ne réagit pas de la même façon. La figure 1.5 démontre l'effet du pH sur l'efficacité d'inhibition de la corrosion par les tanins en fonction du pH pour l'acier et l'aluminium après 1 heure à 70 °C.

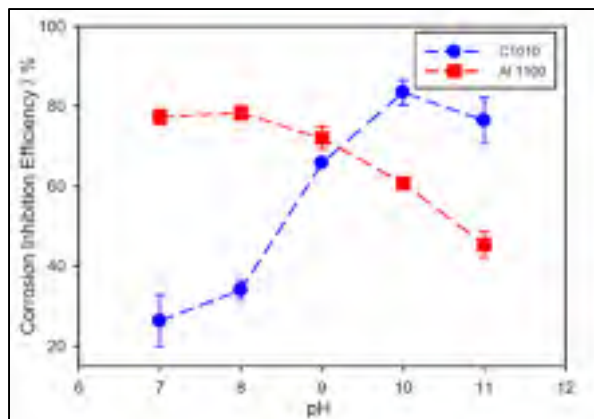


Figure 1.5 Efficacité d'inhibition de la corrosion sur l'acier 1010 et l'aluminium Al 100 à l'aide du TG3300 (Gaudreault et al., 2013)

Selon l'Association of Water Technologies (AWT), le tableau 1.2 contient les qualités de protection en fonction du taux de corrosion exprimé en millièmes de pouce par année (mpa).

Tableau 1.2 Indice de corrosion (mpa) (AWT Cooling Subcommittee, 2011)

Description	Acier 1010 Système fermé	Aluminium A1100 Système fermé
Excellent	≤ 0.2	≤ 0.1
Très bon	0.21 à 0.3	0.11 à 0.15
Bon	0.31 à 0.5	0.151 à 0.2
Modéré	0.51 à 0.8	0.21 à 0.3
Faible	0.81 à 1	0.31 à 0.5
Sévère	≥ 1.01	≥ 0.51

Selon Gaudreault et al., l'efficacité d'inhibition de la corrosion des tanins purifiés est supérieure pour l'aluminium à pH plus neutre (7 – 8) tandis que les tanins ont une meilleure performance sur l'acier pour un pH supérieur à 10,0.

Dans un système composé de plusieurs matériaux, il faut faire un choix, car les courbes d'efficacité d'inhibition de la corrosion se croisent aux environs de 9,0. Donc, dans un système de chaudière aluminium/acier qui est traité à l'aide des tanins, les résultats indiquent que la relation pH / efficacité d'inhibition de corrosion est importante, le pH doit être égal ou inférieur à 9,0. (Gaudreault et al., 2013). Il est préférable de protéger la chaudière qui a un coût plus élevé.

Le pH a un grand impact sur l'adsorption des tanins sur la surface, la concentration de surface sur l'acier doux est inférieure à 2 mg/m² à un pH 8,0 (Gaudreault et al., 2013). À la figure 1.5, le pH optimal pour l'inhibition de la corrosion de l'acier est environ 10,0. La figure 1.3 démontre qu'à un pH 10,5, la concentration maximale de surface est de 4,25 mg/m². La figure 1.3 et la figure 1.5 démontrent l'impact du pH sur la couche protectrice de tanins sur l'acier doux. Un pH trop faible entraîne une réduction de la concentration de surface et ainsi une diminution de l'efficacité d'inhibition de la corrosion. Tout cela dépend du type de matériau utilisé, par exemple, l'efficacité d'inhibition de la corrosion sur l'aluminium est supérieure à un pH d'environ 8,0 et moins, ce qui est à l'opposé de l'acier.

CHAPITRE 2

MÉTHODOLOGIE

Ce chapitre présente le montage et les composantes utilisées pour réaliser les expérimentations, le protocole expérimental suivi ainsi que les paramètres analysés et les appareils de mesure et d'analyse.

2.1 Montage expérimental

Le montage expérimental est utilisé pour recréer les conditions d'écoulement retrouvé habituellement dans une boucle fermée. Pour évaluer l'adhérence des tanins sur l'acier, des échantillons appelés coupons sont insérés dans le tuyau et dans le sens de l'écoulement. Les dimensions hors tout du montage sont de 2,13 m × 1,12 m (figure 2.1).

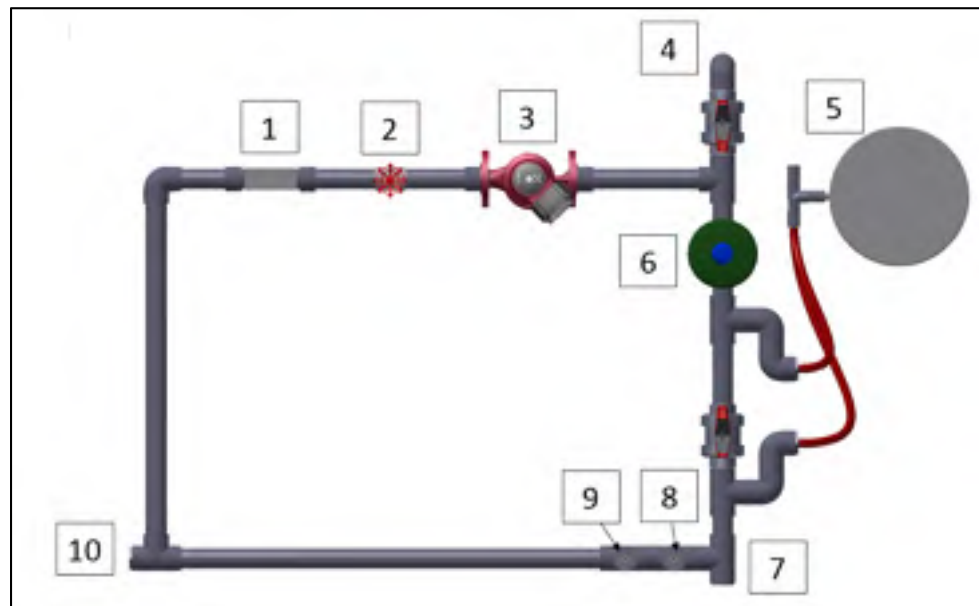


Figure 2.1 Montage expérimental (Boucle semi-pilote)

1-Débitmètre, 2- Vanne d'ajustement, 3-Pompe de recirculation, 4-Vanne de purge du système, 5-système de chauffage de l'eau, 6-Réservoir d'expansion, 7-Thermocouple Type J, 8- Sonde d'analyse du pH, 9-Purgeur d'air automatique, 10-Porte coupon

2.1.1 Composantes du montage

Différentes composantes sont nécessaires au montage pour effectuer les expérimentations. L'item 2 (figure 2.1) est un robinet à vanne qui sert à l'ajustement final du débit recherché. La majorité des systèmes industriels ont une vitesse de recirculation située entre 0,91 m/s (3.00 pi/s) et 1,52 m/s (5.00 pi/s) pour éviter l'érosion. La vitesse maximale du montage est de 2,13 m/s (7.00 pi/s), cette vitesse est choisie pour les essais afin de tester la capacité des tanins purifiés. Donc, en fonction de la vitesse maximale et du diamètre de tuyauterie choisit :

$$Q = V * A \quad (2.1)$$

Où Q représente le débit en m³/s, V est la vitesse de circulation de l'eau en m/s et A est l'aire de la section en m². Puisque les conduits ont un diamètre intérieur de 0,049 m, le débit minimal requis pour respecter la vitesse maximale de 2,13 m/s (7 pi/s) est donc 0,0037 m³/s (58,43 US gpm). Les pertes de charge linéaire dans le circuit ont été déterminées. En ajoutant les pertes singulières liées à la friction dans la tuyauterie et les composantes, La perte totale de hauteur de tête est d'environ 3,8 m. Le choix de la pompe s'est arrêté sur la pompe de recirculation Grundfos 50-60F (item 3) de la figure 2.2.

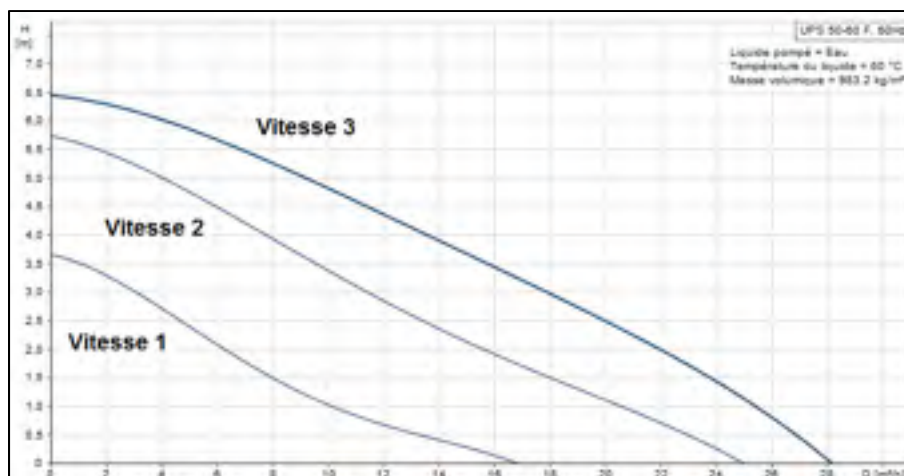


Figure 2.2 Courbe caractéristique pour chaque vitesse (1, 2 et 3) de la pompe Grundfos UPS 50-60F (Grundfos, 2014)

Le chauffage de l'eau est assuré par un réservoir à eau chaude avec thermostat intégré (item 5) installé en dérivé de la boucle. Seule une partie du débit est dérivée vers le chauffe-eau ce qui est suffisant, car l'eau circule en boucle dans le système et, avec le temps, la température recherchée est atteinte. Au point 5 (figure 2.1), il y a une connexion qui permet de raccorder le système d'eau du bâtiment (non montré). Le système est rempli par ce point jusqu'à ce que la pression interne soit égale à la pression de l'eau de la ville de Montréal.

Tuyauterie et raccords

La tuyauterie et les raccords utilisés pour ce montage sont en polychlorure de vinyle surchloré (PVC-C), d'un diamètre de 2 pouces (50,7 mm), cédule 80 (D_{int} : 1.913 pouces (48,59 mm), D_{ext} : 2.375 pouces (60,33 mm)), qu'il ne faut pas confondre avec le PVC. La fabrication du PVC-C respecte les normes ASTM D-1784 et F-441 (American Society for testing and Materials (ASTM), 2015). Le PVC-C est utilisé, car il supporte une température et une pression plus élevées que le PVC tout en étant beaucoup plus léger que l'acier. Toutes ces composantes sont collées pour assurer une bonne étanchéité de la boucle, le ciment utilisé est une colle pour PVC-C qui respecte la norme ASTM F-493 (American Society for testing and Materials (ASTM), 2014).

Réservoir d'expansion

Un réservoir d'expansion (item 6) de marque Amtrol FT-109 est installé pour contenir les effets de la dilation de l'eau chaude et absorber les coups de bélier.

Purgeur d'air

Un purgeur d'air (item 9) est ajouté au réseau pour évacuer l'air du système lors du remplissage.

2.1.2 Instruments de mesure

Des instruments de mesure ont été incorporés au montage pour analyser en temps réel certains paramètres critiques aux expérimentations.

Débitmètre

La mesure du débit est importante. Un débitmètre (item 2) Omega FTB795 est installé à la sortie de la pompe et permet de mesurer un débit maximal de 760 lpm (200GPM). L'exactitude du débitmètre est de $\pm 1,0\%$ de la lecture et une répétabilité de $\pm 0,1\%$.

Sonde de potentiel d'hydrogène

Une sonde de potentiel d'hydrogène (pH) à compensation de température (item 8) est installée pour mesurer ce paramètre en temps réel. La sonde est raccordée à un afficheur. La sonde de pH, Omega PHE-7353-15-PT100 ($\pm 0,02$ pH) et un afficheur Omega PHCN-37 ($\pm 0,01$ pH / $\pm 0,5^\circ\text{C}$).

Thermocouple

Un thermocouple de type J (0 à 750°C) (item 7) mesure la température de l'eau ($\pm 2,2^\circ\text{C}$).

Carte d'acquisition

Une carte d'acquisition Texas Instruments USB-6000 est utilisée pour l'acquisition des données provenant de l'afficheur de pH et du thermocouple. La carte est reliée à un ordinateur portable et au logiciel LabView qui permet d'enregistrer les données lors des essais.

2.1.3 Coupons et porte-coupons

Les échantillons, sous forme de coupons, sont insérés dans le système afin de les soumettre à l'écoulement. Le support de coupon est installé au point 10 de la figure 2.1 et il est ajusté afin que le coupon pénètre environ 20 cm dans la conduite. Ainsi, le coupon se retrouve à l'extérieur du « té ». Le coupon doit être positionné parallèlement à la table de travail. Leur position et leurs dimensions sont régies par la norme ASTM D-2688 (American Society for testing and Materials (ASTM), 2015). Ces coupons en acier 1010 ont des dimensions de 76,30 mm × 12,70 mm × 1,59 mm (3 po × ½ po × 1/16 po). L'hypothèse posée est que les propriétés de surface ainsi que la propension de la corrosion sont similaires pour tous les coupons. Les coupons sont installés à l'horizontale dans la tuyauterie au bout d'un porte-coupon. La figure 2.3 présente un coupon neuf en acier 1010 et la figure 2.4 présente le porte-coupon ajustable utilisé pour les essais.



Figure 2.3 Coupon de corrosion en acier à faible concentration en carbone 1010 (3"×1/2"×1/16")

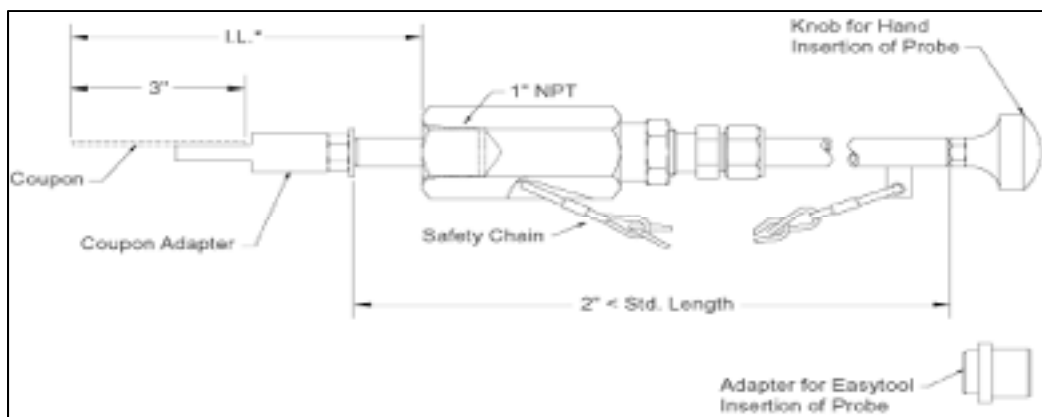


Figure 2.4 Porte-coupon de corrosion RT4000 (Metal Samples Company, 2014)

Ce porte-coupon Metal Samples RT4000 (item 10) a une longueur ajustable de 1,07 m et il est fabriqué en acier inoxydable pour résister à une température de 260°C et une pression maximale de 103 bars.

2.2 Méthode d'analyse

À la fin de chaque essai, l'eau est analysée pour obtenir le pH, la conductivité et le résiduel de tanin. Durant l'essai, la sonde de pH est utilisée pour mesurer la variation de pH dans la boucle en temps réel. Le pH et la conductivité finaux sont mesurés à l'aide d'un Myron Ultrameter 4P (pH : $\pm 0,01$, Conductivité : $\pm 1\%$ de la lecture), le résiduel de tanins quant à lui est analysé avec le colorimètre Hach DR890 (Exactitude : $\pm 0,005$ ABS à 1,0 ABS, linéarité : $\pm 0,002$ (0-1 ABS, exactitude longueur d'onde ; ± 1 nm). L'utilisation du Hach DR890 nécessite une cellule de 25mm de diamètre et un échantillon de 10 millilitres dans lequel sont ajoutées cinq gouttes d'hydroxyde de sodium 2N pour atteindre un pH final d'environ 12, agité et laissé au repos cinq minutes avant la mesure. Par la suite, en laboratoire, le résiduel de tanins est mesuré à l'aide d'un spectrophotomètre Spectroquant Pharo 300. Cette méthode est basée sur l'absorbance de la lumière par les molécules. La longueur d'onde d'absorbance optimale pour les tanins est 280 nanomètres et à l'aide d'une courbe de calibration (fourni par TGWT), la concentration est obtenue en ppm.

Pour mesurer la concentration de tanins, une cellule de 5mm d'épaisseur et un échantillon de 10 millilitres sont nécessaires, le pH de cet échantillon est abaissé à l'aide d'acide sulfurique et doit être environ de 2. Le tableau 2.1 présente les spécifications techniques du Spectroquant Pharo 300 utilisé pour mesurer l'absorbance.

Tableau 2.1 Spécifications techniques du Spectroquant Pharo 300
(Emd Millipore,2015)

Bande spectrale	4nm
Résolution longueur d'onde	1nm
Exactitude longueur d'onde	± 1 nm
Gamme photométrique	$\pm 3,3$ A
Résolution absorbance	0,001 A
Exactitude absorbance	0,003 A à $< 0,600$ A 0,5% de la lecture pour $0,600 \leq A \leq 2,000$

2.3 Protocole expérimental

Plusieurs essais ont été effectués avec différents paramètres. Dans un premier temps, les essais ont été effectués en modifiant la concentration de tanin et la vitesse de recirculation de la boucle. Chaque essai est réalisé en triplicata pour assurer une bonne reproductibilité des résultats et entre chaque série d'essais, le réseau est nettoyé avec le TG3560, un produit nettoyant pour les réseaux fermés spécialement conçu pour déloger tous les dépôts sur les parois. Ce nettoyage est réalisé entre chaque série d'essais afin d'éviter toute contamination. Le dosage et la durée recommandée par le fabricant pour le montage expérimental sont de 50 ml pendant quatre heures.

Le protocole de nettoyage est le suivant :

1. Purger le système.
2. Mesurer la quantité de TG3560 dans un cylindre gradué et la verser dans le montage par l'ouverture de la sonde. Fermer à l'aide d'un bouchon.

3. Laisser circuler le système à pleine vitesse pendant quatre heures.
4. Purger le système et rincer pour assurer qu'il ne reste pas de TG3560 dans le système.

Chaque essai est réalisé de la même façon pour assurer une reproductibilité et une exactitude des résultats et ils sont réalisés pendant une durée de 8 heures. Le porte-coupon et le coupon sont toujours installés dans la même position, le côté avec le numéro de série face au porte-coupon. Le coupon est installé à l'horizontale à la sortie du té telle que spécifiée par l'ASTM D-2688 (American Society for testing and Materials (ASTM), 2011).

Les étapes principales de réalisation des essais sont les suivantes :

1. Purger l'eau.
2. Installer un coupon de corrosion sur le support et installer le support dans le système.
3. Mesurer le volume de la solution de tanins dans un cylindre gradué et la verser dans le montage par l'ouverture de la sonde.
4. Installer la sonde de pH.
5. Remplir le système d'eau.
6. Activer la pompe et faire circuler l'eau afin de purger l'air du système.
7. Stabiliser la vitesse et la pression désirées du système.
8. À la fin de l'essai, prendre un échantillon d'eau et purger le système.
9. Retirer le coupon et rincer le système.
10. Purger le réservoir à eau chaude et rincer sommairement.
11. Les coupons sont photographiés à leur sortie et entreposés dans des bouteilles remplies d'azote ou d'argon pour arrêter l'oxydation.

Les premiers essais ont été réalisés en injectant seulement la solution de tanins, sans ajustement, et en faisant varier la vitesse de l'écoulement et la concentration de la solution. Le tableau 2.2 présente les vitesses d'écoulement étudiées selon les concentrations de tanins à 60°C, 5,52 bars pendant huit heures.

Tableau 2.2 Concentrations et vitesses étudiées sur des coupons en acier 1010

Concentration (ppm)	Vitesse (m/s) / (pi/s)	Concentration (ppm)	Vitesse (m/s) / (pi/s)
0,0	0,914 / 3.00	550	0,05 / 0.16
37,5	0,05 / 0.16	550	0,914 / 3.00
37,5	2,13 / 7.00	550	2,13 / 7.00
75	0,05 / 0.16	1100	0,05 / 0.16
75	2,13 / 7.00	1100	0,914 / 3.00
275	0,05 / 0.16	1100	2,13 / 7.00
275	0,914 / 3.00		
275	2,13 / 7.00		

Le volume du système est obtenu en remplissant le montage et en le vidant complètement dans un baril. Par la suite, le baril est pesé pour obtenir la quantité d'eau utilisée. La quantité de la solution de tanins requise, pour obtenir la concentration désirée, est calculée à l'aide la formule suivante :

$$\text{Solution de tanin (mL)} = \text{Volume du système (mL)} * \frac{1}{\text{facteur de dilution}} \quad (2.2)$$

Une solution de tanins (1:1) contient une part de tanin concentré (brut) et une part d'eau osmosée. Le tableau 2.3 présente la quantité de tanins et d'eau osmosée requise en fonction du volume de l'unité semi-pilote.

Tableau 2.3 Solution de tanins en fonction de la concentration visée

Concentration Ingrédients actifs (ppm)	Facteur de dilution	Solution (mL)	Tanin TG3304 (mL)	Eau osmosée (mL)
37,5	7333,33	5,25	2,63	2,63
75	3666,67	10,50	5,25	5,25
275	1000,00	38,40	19,20	19,20
550	500,00	76,80	38,40	38,40
1100	250,00	153,60	76,80	76,80

Des essais sont réalisés en laboratoire pour étudier l'impact de l'oxygène sur la couche protectrice. Ils sont réalisés dans un environnement ouvert et dans un environnement fermé en présence et en absence d'oxygène, figure 2.5.

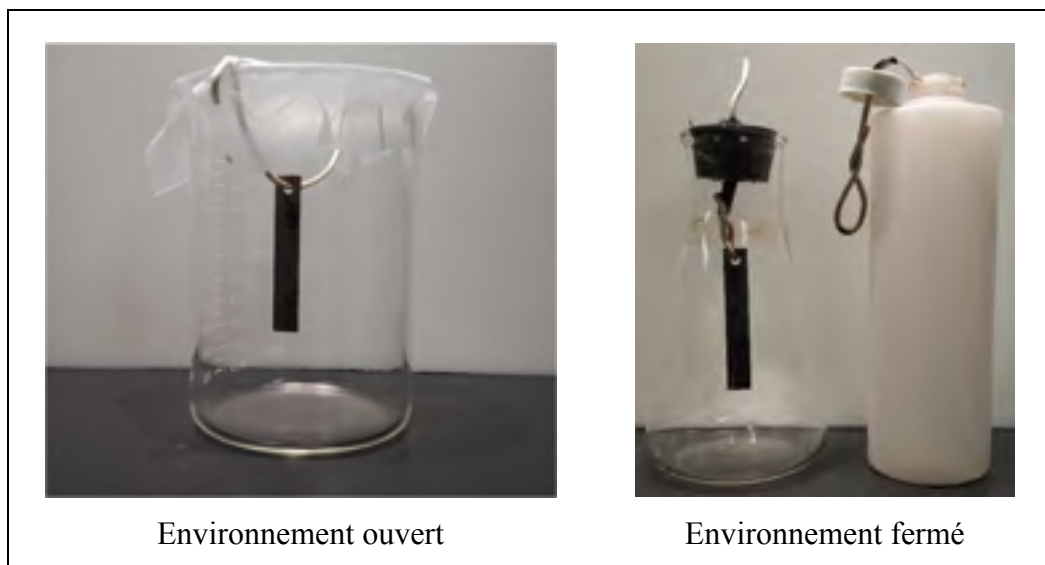


Figure 2.5 Montages expérimentaux pour les essais en laboratoire sur l'oxygène

Pour un environnement ouvert :

1. Prendre un bécher et y ajouter l'eau provenant de l'aqueduc.

2. Ajouter la solution de tanins en fonction de la concentration désirée et du volume d'eau dans le bécher.
3. Suspendre le coupon dans la solution.
4. Recouvrir le bécher d'une pellicule de paraffine pour empêcher une contamination externe.
5. Agiter continuellement à l'aide d'un agitateur magnétique.

Pour un environnement fermé en présence d'oxygène :

1. Prendre une bouteille et y ajouter l'eau provenant de l'aqueduc.
2. Ajouter la solution de tanins en fonction de la concentration désirée et du volume d'eau dans le bécher.
3. Suspendre le coupon dans la solution.
4. Fermer le bouchon et s'assurer qu'il est étanche.
5. Agiter continuellement à l'aide d'un agitateur magnétique.

Pour un environnement fermé en absence d'oxygène à température ambiante ($\sim 22^{\circ}\text{C}$) :

1. Prendre une bouteille et y ajouter l'eau provenant de l'aqueduc.
2. Barboter de l'argon pendant une heure.
3. Après une heure, ajouter la solution de tanins en fonction de la concentration désirée et du volume d'eau dans le bécher.
4. Suspendre le coupon dans la solution.
5. Fermer le bouchon et s'assurer qu'il est étanche.
6. Agiter continuellement à l'aide d'un agitateur magnétique.

Pour un environnement fermé en absence d'oxygène à 60°C :

1. Prendre un Erlenmeyer et y ajouter l'eau provenant de l'aqueduc.
2. Mettre sur une plaque chauffante à une température de 60°C .
3. Barboter de l'argon pendant une heure.
4. Après une heure, ajouter la solution de tanins en fonction de la concentration désirée et du volume d'eau dans le bécher.

5. suspendre le coupon dans la solution.
6. Fermer le bouchon et s'assurer qu'il est étanche.
7. Agiter continuellement à l'aide d'un agitateur magnétique.

2.4 Analyse d'image par ImageJ

Les coupons utilisés sont soumis à une analyse d'image pour évaluer la surface couverte par les tanins et/ou la surface endommagée lors des essais. Chaque série compte trois essais, les premiers coupons de chaque série sont volontairement écartés de l'analyse. Tandis que le coupon 2 et le coupon 3 sont généralement similaires, le premier coupon présente des différences importantes par rapport aux 2 autres qui peuvent être causées par le nettoyage effectué entre chaque série d'essais.

Les coupons sont analysés en nuance de gris (256 niveaux de gris) à l'aide d'ImageJ (National Institute of Health, 2016). Chaque coupon est photographié sur un blanc, avec une échelle et toujours dans la même position pour éviter les erreurs. Malgré tout, l'ajustement de l'image doit être fait manuellement pour chaque coupon. L'acier est un métal qui réfléchit la lumière et cette réflexion crée de fausses taches noires. En ajustant le seuil de l'échelle de gris à chaque coupon, l'information pertinente est récupérée, soit tout ce qui n'est pas la surface métallique. Le trou d'attache des coupons a été exclu de l'analyse, car les contours présentent des dommages causés par la vis et la rondelle en plastique (figure 2.6).



Figure 2.6 Exemple d'analyse d'image sur un coupon en acier 1010

2.5 Analyse par diffraction rayon X

L'analyse par diffraction rayon X est utilisée sur certains coupons pour déterminer les éléments constituant les diverses taches retrouvées. Les coupons sont choisis pour être le plus représentatifs et couvrir tous les différents éléments obtenus à la suite des essais dans le montage expérimental. L'appareil utilisé pour ces analyses est un Philips X'Pert XRD System et le tableau 2.4 présente les spécifications techniques.

Tableau 2.4 Spécifications techniques du Philips X'Pert XRD System
(NFFA trieste, 2015)

Source Rayon-X	Tube Philips en céramique haute intensité (3kW)
Longueur d'onde	Cu Ka (1,5405 Å)
Goniomètre	Incrémentation minimum 0,0001°
Open Eulerian Cradle	Rotation Chi : $\pm 92^\circ$ Phi Rotation : $2 \times 360^\circ$ x, y translation : 100×100 mm z translation : incrémentation minimum 1µm

CHAPITRE 3

RÉSULTATS ET DISCUSSION

L'objectif principal de ce projet est de déterminer, dans des conditions réelles et semi-pilote, si la concentration de tanins et la vitesse de l'écoulement ont un effet sur les propriétés de la couche protectrice créée par les tanins purifiés. Les expérimentations sont réalisées à partir de l'unité semi-pilote ou en laboratoire ce qui a permis d'essayer et d'isoler certains paramètres et d'analyser leurs effets. Un de ces paramètres est la concentration de la solution de tanins, car celle-ci a un effet sur l'efficacité d'inhibition de la corrosion. La concentration actuellement utilisée sur le terrain est de 275 ppm (solides totaux / ingrédients actifs) et les travaux de Dargahi et al. (2015) ont confirmé qu'il s'agissait d'une concentration optimale (figures 1.3 et 1.4). Une concentration inférieure à ce point fait décroître considérablement la quantité adsorbée sur la surface et l'efficacité d'inhibition de la corrosion. La présence d'un plateau à partir de 275 ppm signifie qu'une concentration supérieure augmente peu la performance effective d'inhibition de la corrosion. Pour mieux comprendre l'impact de la concentration de la solution de tanins sur la couche protectrice de la surface, cinq concentrations sont étudiées dans ce projet soit : 37,5 ppm, 75 ppm, 275 ppm, 550 ppm et 1100 ppm. Ce chapitre présente dans un premier temps, le taux de cisaillement dans la conduite en fonction de la vitesse d'écoulement et l'effet de l'oxygène dissous (résultats en laboratoire). Les variations du pH, l'analyse d'images, les résultats obtenus de l'unité semi-pilote ainsi que les analyses par diffraction rayon X et du spectrophotomètre UV-Vis seront ensuite présentés.

3.1 Taux de cisaillement

Le fluide en circulation dans une conduite présente un gradient de vitesse qui est nul au centre et qui augmente plus on approche de la paroi. La vitesse et la friction entre le fluide et la surface induisent un taux de cisaillement.

Le cisaillement se produit, entre autres, à l'interface entre la surface de la tuyauterie et du fluide. En ajoutant les tanins dans le système, la couche protectrice se retrouve entre la surface métallique et le fluide. Par conséquent, cette couche protectrice est soumise à des contraintes de cisaillement.

La variation de la vitesse de l'écoulement change le taux de cisaillement auquel la couche protectrice doit résister pour empêcher son détachement de la paroi. La figure 3.1 présente la variation du taux de cisaillement en fonction de la vitesse d'écoulement dans la boucle semi-pilote. Les essais sont tous réalisés à 60 °C et 5,53 bars. À cette température, la masse volumique de l'eau est de 983,30 kg/m³ et la viscosité dynamique est de $4,67 \times 10^{-4}$ kg/m × s (A.Çengel, Yunus et al., 2014).

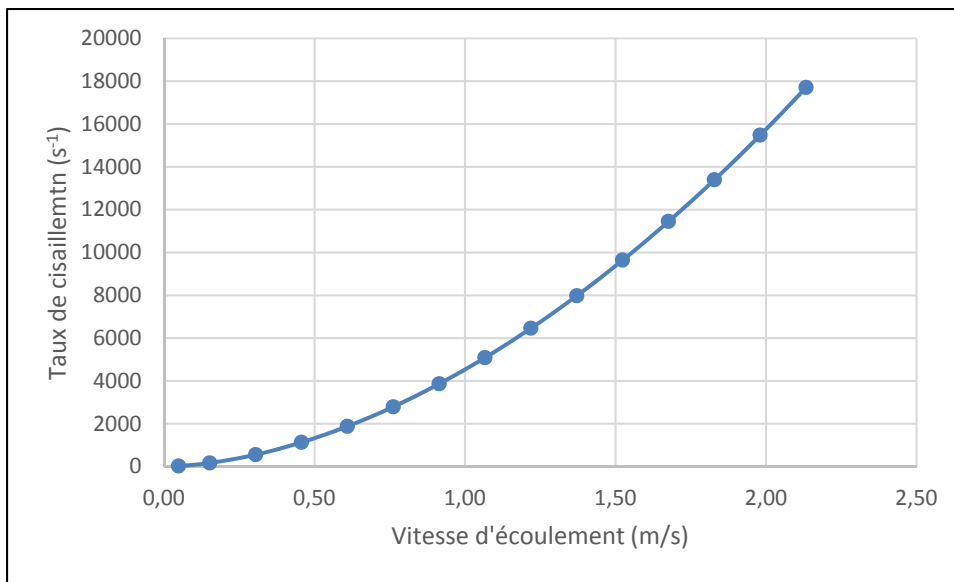


Figure 3.1 Taux de cisaillement dans le montage expérimental pour un fluide newtonien

Le tableau 3.1 présente le nombre de Reynolds, la contrainte et le taux de cisaillement pour les trois vitesses d'écoulement étudiées.

Tableau 3.1 Nombre de Reynolds, contrainte, et taux de cisaillement

Vitesse m/s (pi/s)	Nombre de Reynolds	Contrainte de cisaillement $\times 10^{-3}(\text{Pa})$	Taux de cisaillement (s^{-1})
0,05 (0.16)	4989	12	30
0,91 (3.00)	93536	1805	3870
2,13 (7.00)	218251	8267	17700

Tous les écoulements dans ce système sont turbulents puisque les nombres de Reynolds sont tous supérieurs à 2300. La variation du taux de cisaillement permet d'étudier si la vitesse d'écoulement est un facteur critique pour la couche protectrice créée par les tanins sur les surfaces. Les molécules de tanins se propagent dans le système par advection et entrent en collision entre elles et avec les éléments (ex. : particules surface métallique) se trouvant dans le réseau. On suppose que les molécules de tanins ne sont pas affectées par le taux de cisaillement et par la vitesse d'écoulement du fluide. Selon Dargahi et al., l'énergie d'adsorption de Gibbs est de $-47,36 \text{ kJ mol}^{-1}$, ce qui signifie qu'il y a une forte liaison entre les molécules de tanins et les surfaces en acier à faible teneur de carbone. Cette liaison n'empêche toutefois pas les molécules de se détacher. Cependant, il y a attachement et détachement continuels des molécules de tanins sur les surfaces, c'est-à-dire un équilibre qui est fonction de la concentration de tanins et des propriétés de surface des métaux. (Gaudreault. et al., 2013).

3.2 Essais en laboratoire

Une des propriétés des tanins, outre de créer une couche protectrice pour inhiber la corrosion, est de réagir avec l'oxygène dissous dans le fluide. L'oxygène est nuisible dans un réseau, car en réaction avec les surfaces métalliques il y a formation d'oxyde de fer (corrosion).

On suppose que l'oxygène, lorsque la quantité de tanins est insuffisante, nuit à la création d'une couche protectrice. Pour être en mesure de bien isoler le facteur oxygène, des essais sont réalisés en laboratoire dans trois types d'environnement soient : i) ouvert, ii) fermé avec la présence d'oxygène et iii) fermé en absence d'oxygène (argon). La figure 3.2 montre des coupons qui ont été insérés dans cinq concentrations différentes de tanins. Les essais ont été réalisés dans un environnement ouvert en présence d'oxygène à la température ambiante (22 °C) pendant 24 heures.

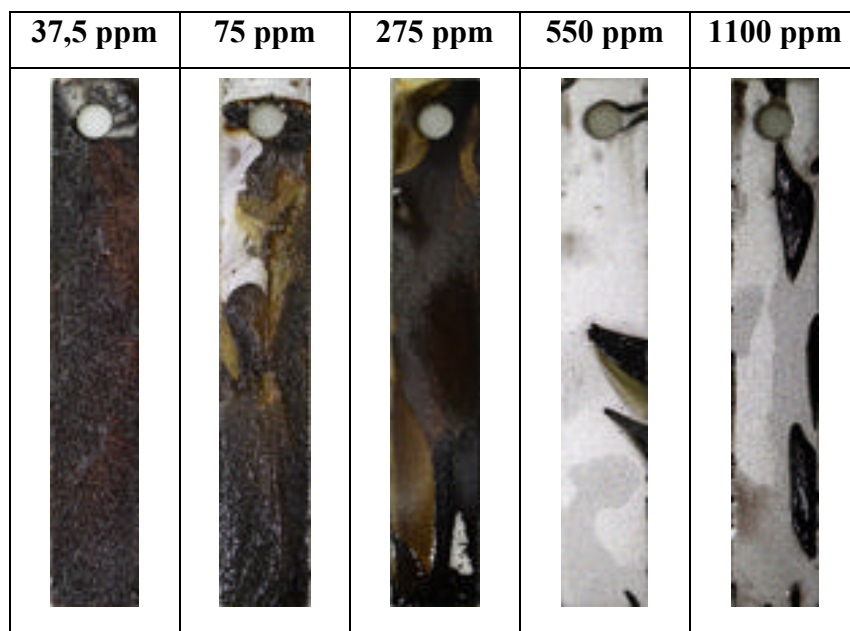


Figure 3.2 Coupons soumis à un environnement ouvert en présence d'oxygène

Une démarcation nette se produit entre une concentration de tanins de 275 ppm et 550 ppm. La présence d'oxygène est constante, car ces expérimentations sont réalisées dans un environnement ouvert en présence d'oxygène à environ 22°C. Les tanins sont des réducteurs et réagissent avec l'oxygène jusqu'à une concentration minimale, laquelle est fonction du système.

Cependant, dans ce cas-ci l'entrée d'oxygène est constante. Les trois premiers coupons (37,5 ppm, 75 ppm et 275 ppm) présentent des surfaces couvertes d'une substance noire, brune et

possiblement d'oxyde de fer. Les coupons, soumis à une concentration de tanins de 550 ppm et 1100, présentent des surfaces beaucoup plus propres malgré la présence des taches noires. Il est possible que l'utilisation d'une concentration plus élevée n'ait que retardé le recouvrement total dans la surface par cette substance noire. Il faut rappeler que les coupons en laboratoire sont soumis dans un environnement restreint avec une faible agitation contrairement aux coupons installés dans la boucle fermée. À 550 ppm et 1100 ppm, les concentrations sont assez élevées pour réagir avec l'oxygène et empêcher la surface d'être entièrement altérée. L'oxygène, dans ce cas, semble être un paramètre critique qui doit être éliminé afin de bien protéger le réseau contre la corrosion. La figure 3.3 présente des coupons soumis aux mêmes concentrations, mais dans un environnement fermé en l'absence d'oxygène à la température de la pièce 22°C pendant 24 heures. L'oxygène est remplacé par de l'argon injecté pendant une heure avant que les tanins soient ajoutés.

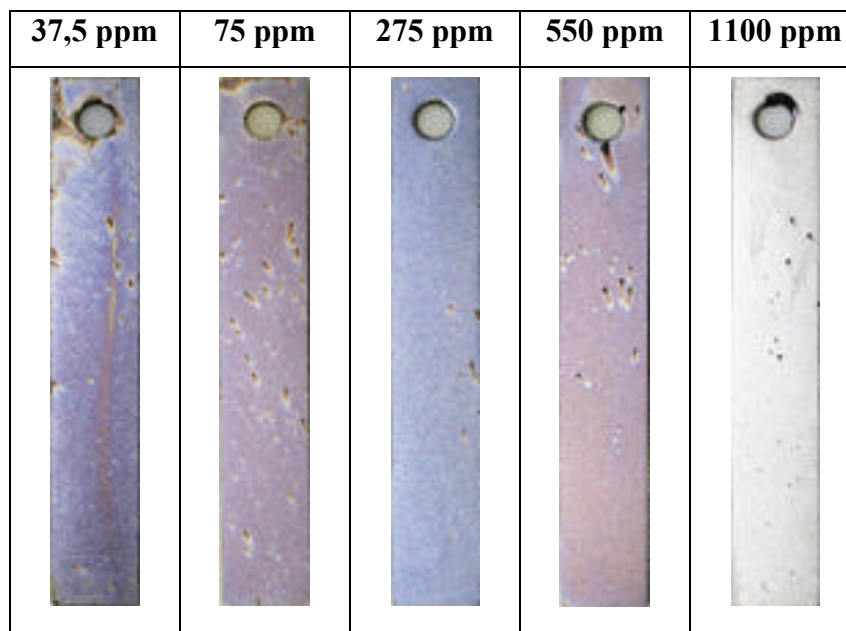


Figure 3.3 Coupons soumis à un environnement fermé en absence d'oxygène

Tel que montré à la figure 3.3, les résultats sont nettement meilleurs. La concentration cible (275 ppm) présente une surface uniforme sans oxyde de fer apparent. Même à des concentrations de tanins inférieures à 275 ppm, les surfaces ont changé de couleur et sont en

meilleur état que les coupons soumis à un environnement ouvert. Cependant, les coupons soumis aux concentrations de 37,5 ppm et 75 ppm présentent des dommages sur leurs surfaces. La figure 1.4 démontre que l'efficacité d'inhibition de la corrosion chute très rapidement lorsque la concentration est inférieure à 275 ppm. Néanmoins, l'absence d'oxygène ralentit la dégradation de la surface, peu importe la concentration de tanins utilisée. Il est même possible d'observer un changement de couleur caractéristique d'une couche protectrice de tanins sur les coupons. La réaction avec l'oxygène est nécessaire, mais si la concentration de tanins n'est pas assez élevée, ceci entraîne une diminution de la concentration effective de tanins sous la barre des 275 ppm. La figure 3.4 compare les résultats obtenus dans les trois environnements pour une concentration de tanins de 275 ppm.



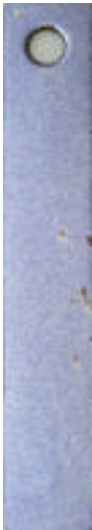

Environnement ouvert en présence d'oxygène	Environnement fermé en présence d'oxygène	Environnement fermé en l'absence d'oxygène (argon)	
22°C	22°C	22°C	60°C
			

Figure 3.4 Résumé des essais dans trois environnements différents
(ouvert, fermé en présence d'O₂ et fermé en absence d'O₂ à 275 ppm)

En résumé, il y a une différence entre un environnement oxygéné ouvert et fermé, car dans ce dernier cas lorsque les tanins ont réagi avec l'oxygène dissous, le système se stabilise, mais malgré tout, il y a présence de taches noires. En absence d'oxygène (Argon), le résultat est excellent à 22 °C, mais il y a présence de taches noires à 60 °C, même si dans son ensemble, le coupon a une belle apparence.

3.3 Essais avec l'unité semi-pilote

Plusieurs essais ont été réalisés dans l'unité semi-pilote pour analyser l'effet de la variation des paramètres retenus pour l'étude. Cette analyse regroupe la variation du pH, le pourcentage de recouvrement de la surface et l'aspect visuel des coupons en fonction de la concentration et de la vitesse de l'écoulement.

3.3.1 Variation du pH dans l'unité semi-pilote

Le potentiel d'hydrogène est un facteur critique dans le traitement d'eau qui peut entraîner une détérioration du système s'il n'est pas dans les plages recommandées. La sonde ajoutée au montage expérimental permet de mesurer la variation du pH en temps réel pendant les essais. La figure 3.5 variation du pH en fonction du temps pour différentes vitesses : a) 0,05 m/s, b) 0,91 m/s, c) 2,13 m/s pour chaque concentration de tanins et pour chaque vitesse étudiée. À 0,91 m/s, la courbe de pH pour une concentration de 1100 ppm est absente à cause d'un problème de fonctionnement de la sonde de pH, par conséquent, les résultats n'étaient pas valables.

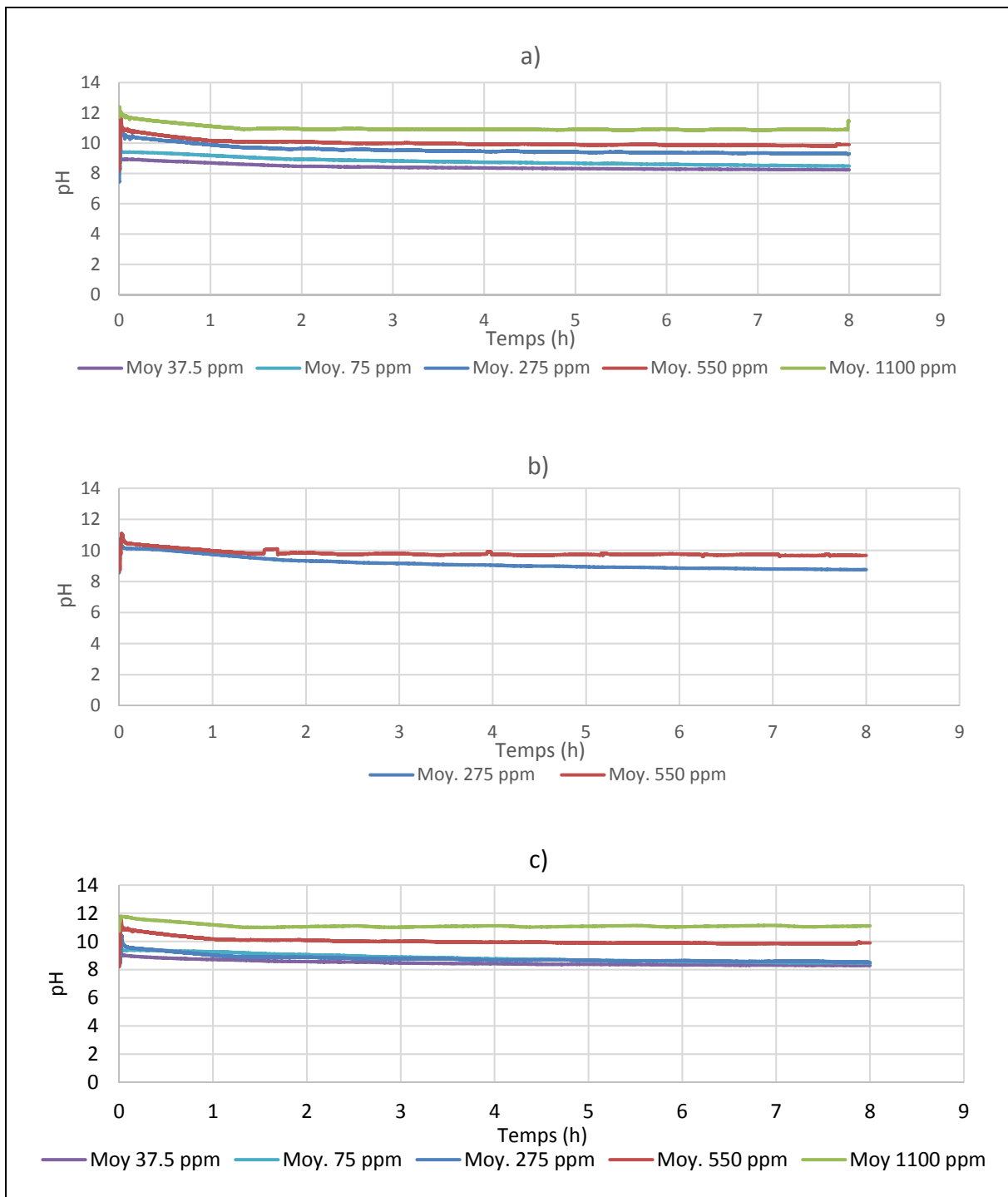


Figure 3.5 Variation du pH en fonction du temps pour différentes vitesses : a) 0,05 m/s, b) 0,91 m/s, c) 2,13 m/s

La vitesse d'écoulement n'a pas d'effet sur la stabilité du pH. Cependant, les hautes concentrations (550 et 1100 ppm) se stabilisent plus rapidement (environ une heure). Les

molécules de tanins étant en plus grande quantité, celles-ci réagissent plus rapidement avec la dureté, l'oxygène et les métaux dissous, le système se stabilise ainsi plus rapidement. Fait intéressant, la majeure partie de la réaction se produit dans les deux premières heures de mise en fonction, figure 3.5. La figure 3.6 présente la variation du pH pour une concentration de tanins de 275 ppm pour chaque vitesse d'écoulement étudiée.

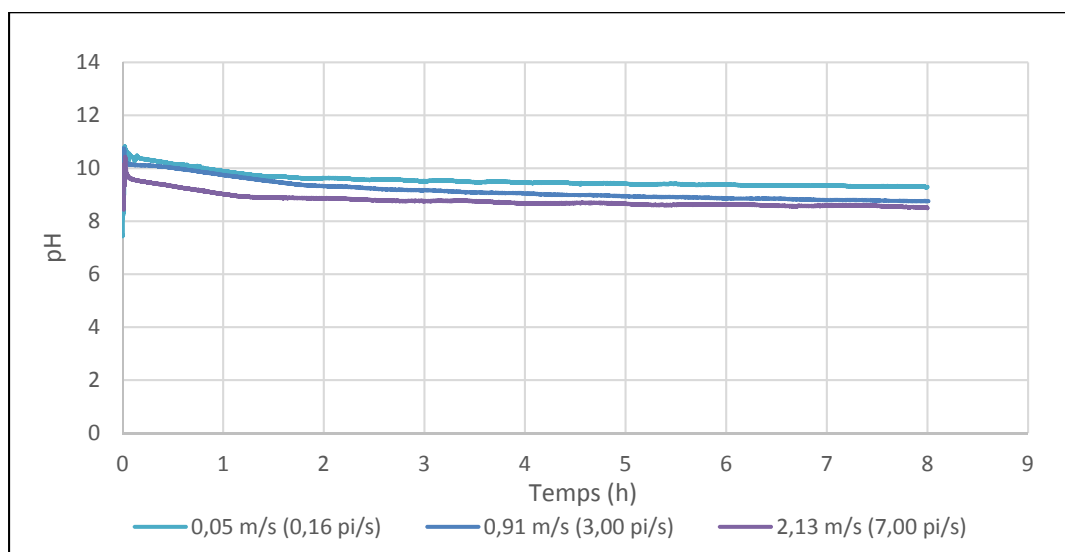


Figure 3.6 Variation du pH pour différentes vitesses à une concentration de tanins de 275 ppm

L'analyse de la tendance du pH en fonction du temps indique que la vitesse d'écoulement ne semble pas avoir un effet significatif sur la stabilité, les courbes (0,91 et 2,13 m/s) tendent à se rapprocher. À une vitesse de 2,13 m/s, l'agitation du fluide est beaucoup plus grande, le pH se stabilise rapidement, environ une heure. À la base, le pH de l'eau de la ville varie continuellement ce qui pourrait justifier les écarts au début de chaque essai.

3.3.2 Couverture de la surface des coupons en acier 1010

L'un des objectifs de ce projet est de déterminer si la vitesse d'écoulement dans un réseau affecte la couche protectrice créée par les tanins sur les surfaces métalliques. Pour ce faire, plusieurs coupons en acier à faible teneur en carbone (1010) ont été soumis à cinq différentes concentrations de tanins et trois différentes vitesses d'écoulement différentes. Chaque condition est réalisée en triplicata pour chaque combinaison concentration-vitesse, soit cinq concentrations choisies de 37,5 ppm, 75 ppm, 275 ppm, 550 ppm et 1100 ppm et trois vitesses d'écoulement de 0,05 m/s, 0,91 m/s et 2,13 m/s. Les concentrations de 37,5 ppm et 75 ppm n'ont été réalisées qu'à 0,05 m/s et 2,13 m/s. Le but était d'étudier l'effet d'une basse concentration sur la couche protectrice, ces concentrations de tanins sont en deçà de la concentration cible, donc uniquement les vitesses extrêmes ont été testées. Les coupons ont été analysés avec un logiciel d'imagerie pour déterminer le pourcentage de la surface endommagée versus la surface totale des coupons. Les essais en laboratoire ont démontré que l'oxygène est un facteur limitatif pour former la couche protectrice des surfaces métalliques. Le tableau 3.2 présente les pourcentages relatifs des surfaces endommagées pour chaque concentration en fonction des vitesses d'écoulement.

Tableau 3.2 Pourcentage de la surface relative endommagée des coupons

Vitesses	Surface relative endommagée					
	0,05 m/s (0.16 pi/s)		0,91 m/s (3,00 pi/s)		2,13 m/s (7,00 pi/s)	
Concentration de tanins (ppm)	Moyenne (%)	Écart-type (%)	Moyenne (%)	Écart-type (%)	Moyenne (%)	Écart-type (%)
37,5	74 (63/86)	16	N/A	N/A	36 (38/34)	2,7
75	85 (77/94)	12	N/A	N/A	71 (75/67)	5,4
275	43 (38/49)	7,5	44 (35/54)	13	81 (88/74)	10
550	3,9 (6,4/1,3)	3,6	3,7 (2,24/5,10)	2,0	3,2 (2,2/4,2)	1,4
1100	9,1 (6,5/11,7)	3,7	0,6 (1,1/0,0)	0,8	1,0 (0,3/1,8)	1,1

NB : (_ / _) : résultats individuels des coupons 2 et 3

Les deux résultats entre parenthèses sont les pourcentages de surface endommagée pour chaque coupon, respectivement le coupon 2 et 3 puisque le coupon 1 a été volontairement écarté de l'analyse. La figure 3.7 présente les variations de la surface endommagée des coupons en fonction de la variation de la vitesse d'écoulement pour chaque concentration étudiée.

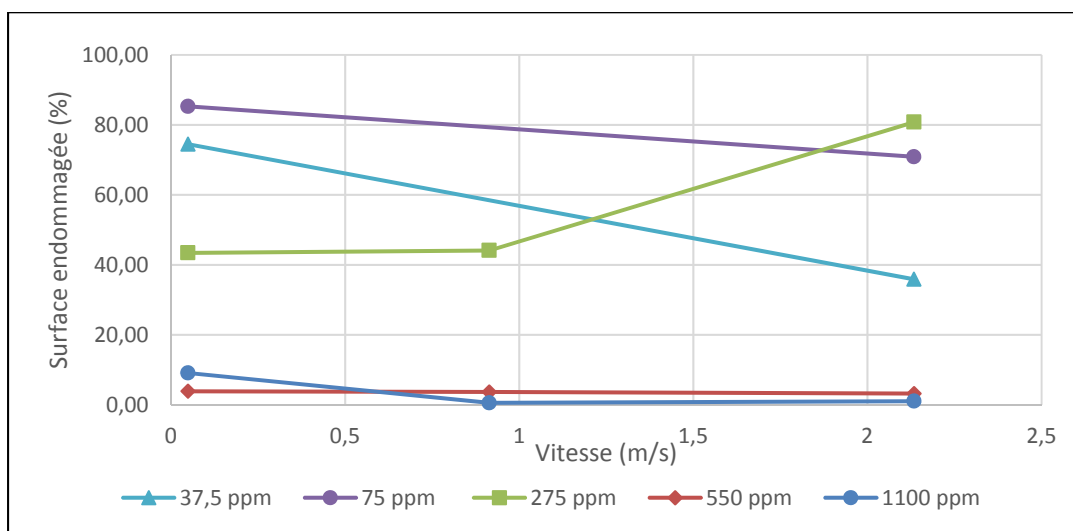


Figure 3.7 Variation de la surface relative endommagée des coupons en fonction de la vitesse d'écoulement pour un différentiel de tanins

Une fois de plus, l'analyse par le logiciel d'imagerie ImageJ a permis de déterminer qu'il y a une démarcation nette entre 275 ppm et 550 ppm, c'est-à-dire que la protection de la surface est grandement améliorée lorsque la concentration de tanins est doublée. Une concentration de tanins très faible (37,5 ppm et 75 ppm) n'est pas adéquate pour bien protéger les surfaces métalliques, la quantité de molécules de tanins n'est pas suffisante pour réagir avec l'oxygène et couvrir convenablement sur la surface. À 550 et 1100 ppm, la quantité de molécules de tanins est beaucoup plus élevée pour bien protéger les parois et réagir avec l'oxygène et la vitesse d'écoulement dans le système ne semble pas affecter les résultats, car peu importe la vitesse, le pourcentage de surface endommagée ne varie pas significativement (figure 3.7).

Pour mieux illustrer l'effet de la vitesse d'écoulement sur la couche protectrice de tanins, la figure 3.8 présente les variations de la surface endommagée en fonction de la concentration de tanin pour chaque vitesse d'écoulement.

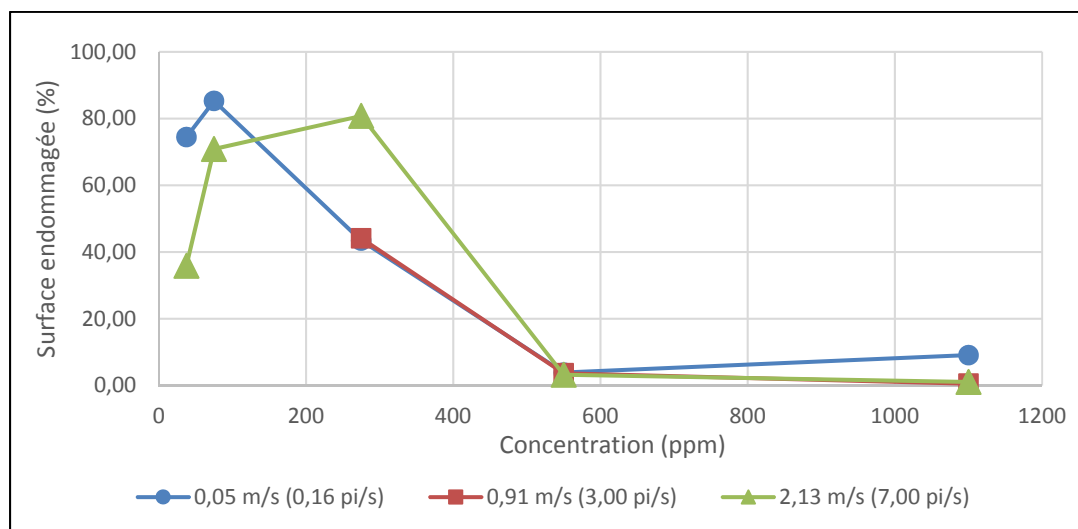


Figure 3.8 Variation de la surface relative endommagée des coupons en fonction de la concentration de tanins pour chaque vitesse d'écoulement

Pour toutes les vitesses d'écoulement, les résultats convergent à partir d'une concentration de tanins de 550 ppm où la vitesse n'a pas d'influence sur la surface endommagée des coupons. Une concentration de 550 ppm et plus s'avère donc suffisante pour réagir avec l'oxygène et permettre aux tanins de créer une couche protectrice stable sur la surface.

3.3.3 Aspect visuel des coupons en acier 1010

L'unité semi-pilote est utilisée pour simuler l'écoulement dans un réseau industriel. Principalement, deux paramètres sont analysés et variés pour étudier leur effet sur la capacité d'inhibition de la corrosion et de recouvrement de la surface. Ces paramètres sont la concentration de la solution de tanins TG3304 et la vitesse d'écoulement. Tous les essais sont réalisés à une température de 60°C et à une pression constante de 5,52 bars.

Essais témoins sans tanins

Pour commencer, des essais témoins sans tanin sont réalisés pendant 8 heures pour valider les effets de l'écoulement et de l'eau sur les coupons en absence d'inhibiteur de corrosion (figure 3.9).

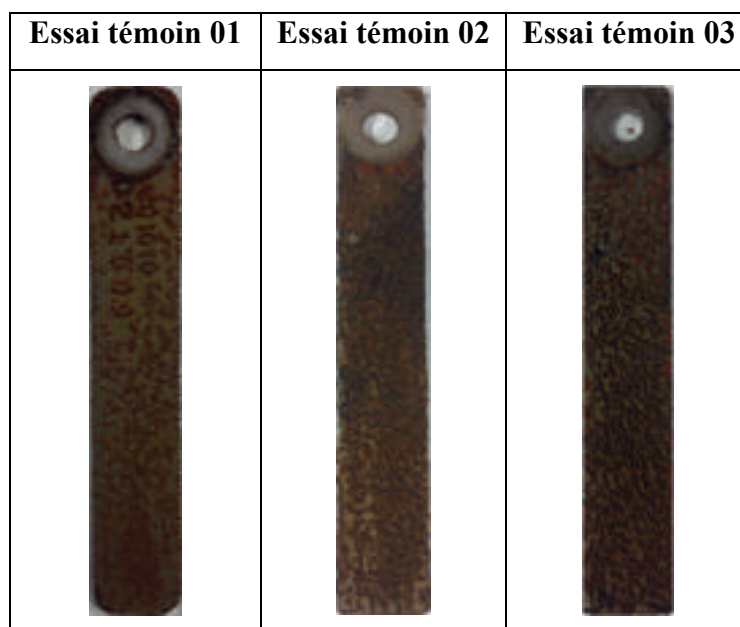


Figure 3.9 Aspect visuel des coupons en acier 1010 sans inhibiteur de corrosion

À la suite de ces essais, l'oxyde de fer recouvre les surfaces, les coupons sont grandement affectés par l'absence d'inhibiteur de corrosion, les coins des coupons, qui sont à l'origine rectangulaire, se sont arrondis.

L'oxyde de fer qui recouvre les coupons peut aussi provenir de la pompe de recirculation et/ou du réservoir à eau chaude qui sont en fonte et en acier, respectivement. La dégradation de leurs surfaces relâche des particules de fer dans le réseau qui peuvent s'accrocher à d'autres parois. Il est clair que sans inhibiteur de corrosion, il y a des dommages causés aux surfaces métalliques.

Concentration de tanin (37,5 - 75 ppm)

Cinq concentrations de tanins sont étudiées et deux de ces concentrations sont volontairement inférieures à la concentration cible de 275 ppm. La figure 1.3 démontre que ces concentrations sont insuffisantes pour obtenir une protection adéquate donc seule les vitesses extrêmes ont été utilisées pour voir l'effet d'une faible et une forte turbulence. Le tableau 3.3 présente les conductivités et les pH initiaux et finaux pour les essais réalisés avec une concentration de 37,5 et 75 ppm.

Tableau 3.3 Conductivité et pH initiaux / finaux pour les concentrations de tanins de 37,5 ppm et 75 ppm

Paramètres		pH			Conductivité μS/cm		
Concentration ppm	Vitesse m/s (pi/s)	initial	final	Δ	initiale	finale	Δ
37,5	0,05 (0.16)	8,78	8,32	-0,46	340	337	-3
		8,59	8,33	-0,26	327	338	11
	2,13 (7.00)	8,61	8,22	-0,39	327	346	19
		8,59	8,23	-0,36	325	342	17
75	0,05 (0.16)	9,16	8,53	-0,63	351	365	14
		9,20	8,62	-0,58	349	364	15
	2,13 (7.00)	9,05	8,41	-0,64	350	388	38
		9,05	8,45	-0,60	347	371	24

Les pH initiaux à 37,5 ppm sont moins élevés qu'à 75 ppm, la concentration de molécules de tanins et de NaOH plus élevée contribue à augmenter le pH. La figure 1.5 démontre que les pH finaux ne sont pas assez élevés pour assurer une bonne protection des surfaces, l'efficacité d'inhibition de la corrosion est d'environ 40% pour un pH de 8 (Gaudreault et al., 2013). Une faible concentration de tanins n'augmente pas suffisamment le pH. Pour assurer une bonne protection de tous les types de métaux (acier, aluminium, cuivre), il est important que le pH final soit situé entre 8,5 et 9,5 pour que l'efficacité soit optimale. Puisque les concentrations de tanins de 37,5 et 75 ppm sont inférieures à la concentration cible pour générer une protection adéquate, la vitesse de 0,91 m/s a été volontairement écartée pour économiser du temps.

Le but était de balayer et de valider la courbe d'efficacité des tanins en fonction de la concentration obtenue en laboratoire. Ces deux concentrations ont donc été uniquement essayées aux vitesses limites (0,05 et 2,13 m/s) (figure 3.10).

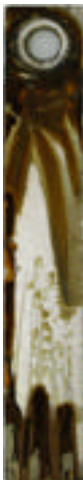
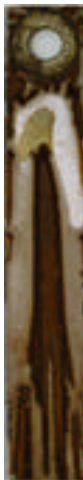


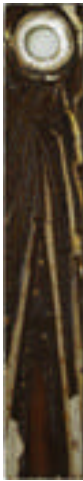



Concentration de tanins : 37,5 ppm			
0,05 m/s (0.16 pi/s)		2.13 m/s (7,00 pi/s)	
Essai T 35	Essai T 36	Essai T 38	Essai T 39
			
Concentration de tanins : 75 ppm			
0,05 m/s (0.16 pi/s)		2,13 m/s (7.00 pi/s)	
Essai T 29A	Essai T 30	Essai T 32	Essai T 33
			

Figure 3.10 Coupons en acier à faible teneur en carbone 1010 (37,5 et 75 ppm de tanins)

La faible concentration des tanins dans cette eau n'est pas suffisante pour protéger les surfaces des coupons, les résultats obtenus étaient prévisibles. En comparant les concentrations de tanins de 37,5 ppm et 75 ppm, les résultats sont variables et très insatisfaisants au point de vue de la protection de la surface. Les mauvais résultats obtenus sont causés par l'absence d'une protection adéquates.

Concentration de tanins (275 - 550 - 1100 ppm)

La protection du système nécessite une quantité de tanins minimale pour assurer une protection adéquate et en utilisant le TG3304, la concentration de tanins recommandés en opération normale à l'échelle industrielle est de 275 ppm. Le tableau 3.4 présente le pH et la conductivité initiaux et finaux pour les concentrations de 275 ppm, 550 ppm et 1100 ppm.

Tableau 3.4 Conductivité et pH initiaux / finaux pour les concentrations de tanins de 275, 550 et 1100 ppm

Paramètres		pH			Conductivité μS/cm		
Concentration (ppm)	Vitesse m/s (pi/s)	initial	final	Δ	initiale	finale	Δ
275	0,05 (0.16)	9,68	8,92	-0,76	418	459	42
		9,80	8,83	-0,97	467	451	-16
	0,91 (3.00)	9,80	8,81	-0,99	439	461	21
		9,76	8,82	-0,94	442	454	12
	2,13 (7.00)	10,12	8,57	-1,55	442	454	12
		9,76	8,86	-0,90	438	453	15
550	0,05 (0.16)	10,00	9,46	-0,54	584	634	50
		10,00	9,57	-0,43	515	627	112
	0,91 (3.00)	10,40	9,52	-0,88	630	620	-10
		10,53	9,40	-1,13	606	621	15
	2,13 (7.00)	10,08	9,57	-0,51	587	635	49
		10,27	9,32	-0,95	675	651	-25

Tableau 3.4 Conductivité et pH initiaux / finaux pour les concentrations de tanins de 275, 550 et 1100 ppm (Suite)

Paramètres		pH			Conductivité μS/cm		
Concentration (ppm)	Vitesse m/s (pi/s)	initial	final	Δ	initiale	finale	Δ
1100	0,05 (0.16)	10,33	10,42	0,09	715	1077	362
		10,73	10,30	-0,43	925	1044	119
	0,91 (3.00)	10,92	10,26	-0,66	1037	1068	31
		11,11	10,26	-0,85	1033	1068	35
	2,13 (7.00)	10,67	10,41	-0,26	878	1052	174
		10,70	10,26	-0,44	947	1083	136

Tous les essais ont été réalisés dans les mêmes conditions expérimentales à l'exception de la concentration de tanins. La diminution du pH est plus élevée à 275 ppm qu'à 1100 ppm. La conductivité, quant à elle, augmente, car l'oxydation du boîtier de la pompe en fonte et du réservoir d'eau chaude en acier libère des métaux dans le système. Les tanins réagissent avec l'oxygène dissous puisqu'il est un réducteur. En réagissant avec l'oxygène et la dureté, on suppose que la concentration effective de tanins présente dans l'eau diminue. Les chutes de pH sont assez importantes et peuvent vraisemblablement s'expliquer par l'oxydation des molécules de tanins. Quant à la conductivité, elle est légèrement plus élevée, ce qui démontre que les tanins n'ont pas beaucoup d'effet sur cette dernière sauf la concentration d'hydroxyde de sodium (NaOH).

Pour les concentrations de 550 et 1100 ppm, les diminutions de pH sont moins élevées dans ce cas-ci que précédemment, signe que le système se stabilise plus rapidement et que les effets du ou des paramètres critiques sont mieux contrôlés. Bien qu'ils soient faibles, les diminutions des pH démontrent qu'il y a une réaction dans le système, le tanin réagit avec l'oxygène, mais la concentration résiduelle est probablement suffisamment élevée pour permettre au tanin de protéger la surface du coupon. Les figures 3.11 et 3.12 présentent les coupons en acier doux soumis à trois vitesses d'écoulement pour la concentration de tanins de 275, 550 et 1100 ppm.

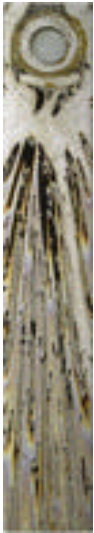
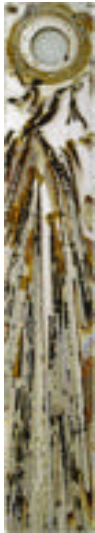



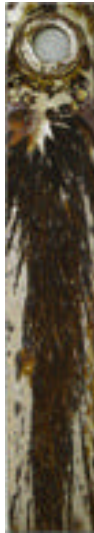




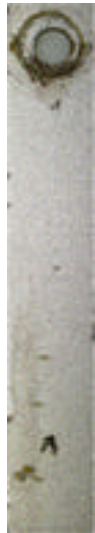
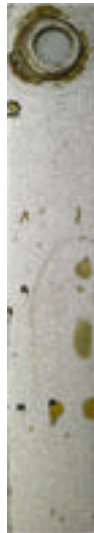
Concentration de tanins : 275 ppm					
0,05 m/s (0.16 pi/s)		0,91 m/s (3.00 pi/s)		2,13 m/s (7.00 pi/s)	
Essai T 14	Essai T 15	Essai T 49	Essai T 50	Essai T 05	Essai T 06
					
Concentration de tanins : 550 ppm					
0,05 m/s (0.16 pi/s)		0,91 m/s (3.00 pi/s)		2,13 m/s (7.00 pi/s)	
Essai T 17	Essai T 18	Essai T 08	Essai T 17	Essai T 18	Essai T 08
					

Figure 3.11 Coupons en acier à faible teneur en carbone 1010 (275 et 550 ppm de tanins)

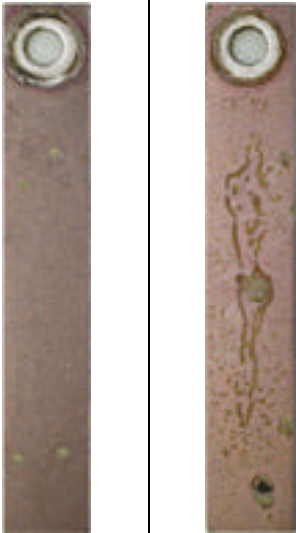
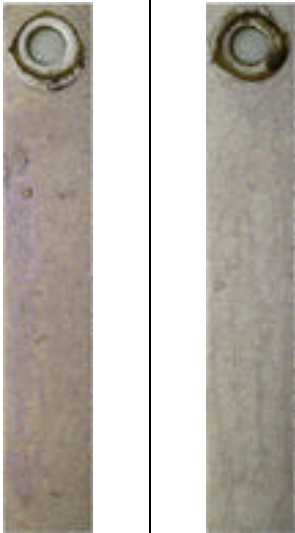
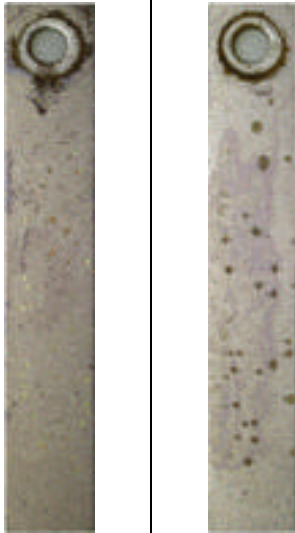
Concentration de tanins : 1100 ppm					
0,05 m/s (0.16 pi/s)		0,91 m/s (3.00 pi/s)		2,13 m/s (7.00 pi/s)	
Essai T 20	Essai T 21	Essai T 26	Essai T 27	Essai T 23	Essai T 24
					

Figure 3.12 Coupons en acier à faible teneur en carbone 1010 (1100 ppm de tanins)

En utilisant une concentration de tanins de 275 ppm, les résultats obtenus sont loin des attentes, en considérant le dosage minimal requis pour traiter le système et par les observations empiriques sur le terrain. À une vitesse d'écoulement de 0,05 m/s (0.16 pi/s), le régime d'écoulement est dans la zone de transition laminaire-turbulent ce qui n'empêche pas d'observer le sens du fluide marqué sur les coupons testés à 275 ppm. Même à cette vitesse et par conséquent à un taux de cisaillement faible, les tanins n'ont pas protégé la surface contre la corrosion. Entre 0,91 m/s (3.00 pi/s) et 2,13 m/s (7.00 pi/s), les surfaces sont plus endommagées. Une hypothèse serait que l'augmentation du taux de cisaillement entraîne à la hausse le détachement des particules et réduit l'absorption des tanins à la surface. La vitesse d'écoulement semble avoir un effet sur les coupons soumis à une concentration de tanins de 275 ppm comparativement aux concentrations de 550 ppm et 1100 ppm. Dans le cas de 275 ppm, il est évident qu'une couche protectrice stable ne s'est pas formée, car l'augmentation de la vitesse d'écoulement a augmenté le pourcentage de la surface endommagée.

Donc, si la quantité de molécules de tanins n'est pas assez élevée, l'écoulement affecte l'efficacité d'inhibition de la corrosion. Les résultats obtenus avec une concentration de tanins à 550 ppm sont nettement meilleurs, car l'apparence générale des coupons est excellente. L'augmentation de la concentration de tanins a un effet bénéfique au niveau de la protection contre la corrosion, peu importe la vitesse d'écoulement comparativement aux coupons soumis à une concentration de 275 ppm. En doublant la concentration, il est démontré que les tanins purifiés sont efficaces pour protéger l'acier doux et que la vitesse d'écoulement n'affecte pas la couche protectrice puisque les résultats sont très semblables.

Ensuite, des essais ont été réalisés à quatre fois la concentration de la solution ciblée sur le terrain (1100 ppm). Ultimement, le but étant d'analyser l'impact d'une concentration élevée sur la protection des surfaces métalliques. De plus, cette expérimentation a permis de valider si, effectivement, il y avait bel et bien un plateau dans la capacité d'inhibition de la corrosion des tanins. Les résultats obtenus présentent des surfaces très propres. À cette concentration, les surfaces sont exemptes des taches noires comparativement à une concentration de la solution de 550 ppm qui offre déjà une bonne qualité de protection.

À 0,05 m/s (0.16 pi/s), les coupons présentent une couleur rougeâtre caractéristique de la couche protectrice du tanin sur la surface. L'hypothèse est que la forte concentration de tanins a permis aux molécules de s'adsorber en plus grande quantité, ce qui peut expliquer la couleur rouge recouvrant la majorité du coupon. Avec une concentration élevée et un taux de cisaillement faible, le détachement des molécules est réduit et l'absorption est augmentée. À 550 ppm et à 1100 ppm, les pH sont élevés, ce qui est bénéfique pour l'efficacité d'inhibition de la corrosion de l'acier. En plus d'une quantité supérieure de molécules de tanins comparativement à 275 ppm, le pH, qui est plus élevé, se situe dans une plage plus optimale.

3.4 Analyse des coupons en acier par diffraction rayon X

Les coupons ont été soumis à différents paramètres (vitesse d'écoulement, concentration) et de ça ont découlé différents résultats. Globalement, des taches noires, brunes ou d'oxyde de fer apparaissent sur les coupons. Pour prouver la nature chimique des éléments retrouvés, six coupons ont été sélectionnés (T 03, T 06, T 20, T 23 T 28 et T 50) et analysés par diffraction rayon X. La figure 3.13 présente l'analyse effectuée sur les coupons Essai T03 et T50 avec une concentration de tanins de 275 ppm et une vitesse d'écoulement de 0,91 m/s.

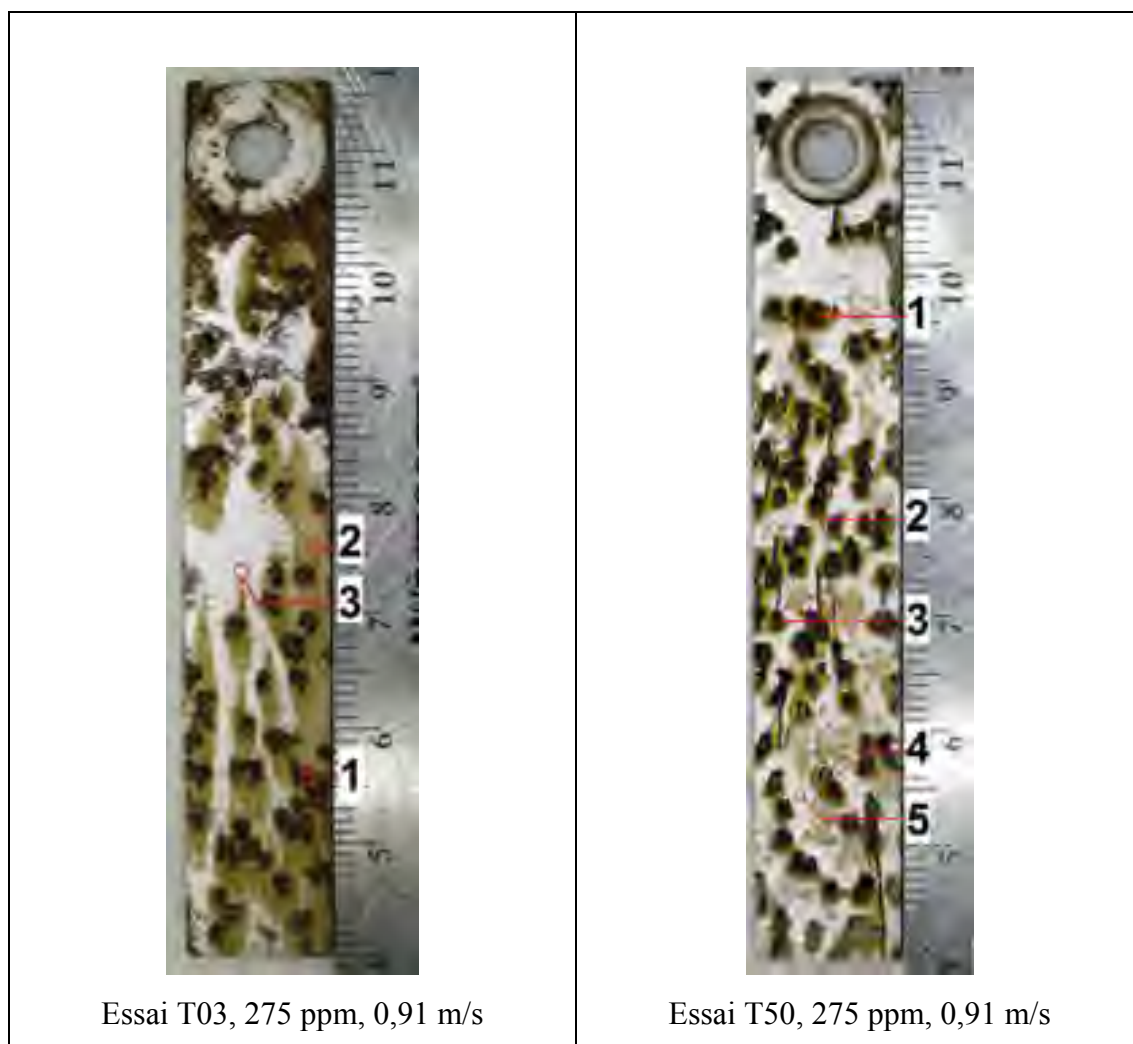


Figure 3.13 Coupons en acier doux Essais T03 et T50 analysés par diffraction rayon X

Les points choisis, désignés par des cercles rouges, représentent les trois types de surfaces retrouvées sur ce coupon, soit les taches brunes, les taches noires et la surface du coupon. Le tableau 3.5 identifie les éléments trouvés sur les coupons Essai T03 et T50.

Tableau 3.5 Éléments trouvés sur les coupons Essai T03 et T50 par diffraction rayon X

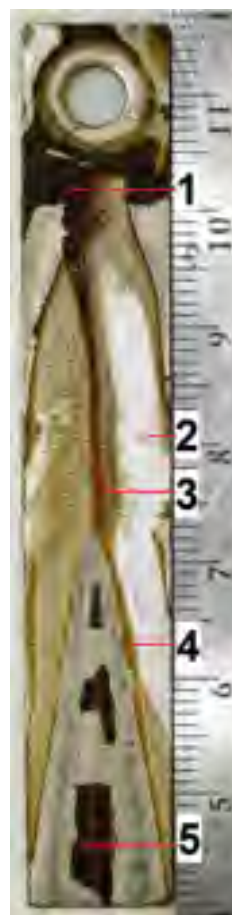
Coupons	Points	Éléments	Concentration %. p/p	Concentration sigma (1 σ)*
T03 (275 ppm)	1	O	18,17	1,14
		Mn	0,72	0,64
		Fe	81,11	1,25
	2	O	14,88	1,23
		Fe	85,12	1,23
	3	Fe	100,0	0,0
T50 (275 ppm)	1	O	24,98	2,81
		Ca	4,71	0,78
		Fe	70,31	2,76
	2	Si	2,21	0,48
		Fe	97,79	0,48
	3	O	21,96	1,71
		Fe	78,04	1,71
	4	O	10,32	1,46
		Fe	89,68	1,46
	5	Si	1,68	0,20
		Fe	98,32	0,20

*Valeur absolue

Majoritairement, les endroits choisis présentent une forte concentration en fer, surtout au point 3 (T03) où l'analyse a été réalisée directement sur le coupon tandis qu'au point 5 (T50), il y a une faible concentration de silicium. La présence de fer et d'oxygène dans les taches de différentes couleurs (points 1 et 2) confirme qu'il y a présence d'oxyde de fer. La figure 3.14 et le tableau 3.6 présentent les points analysés par diffraction rayon X sur les coupons Essai T06 (275 ppm et 2,13 m/s) et T28 (75 ppm et 0,05 m/s).



Essai T 06, 275 ppm, 2,13 m/s



Essai T 28, 75ppm, 0,05 m/s

Figure 3.14 Coupons en acier doux Essai T06 et T28 analysés par diffraction rayon X

Tableau 3.6 Éléments trouvés sur les coupons Essai T06 et T28 par diffraction rayon X

Coupons	Points	Éléments	Concentration %. p/p	Concentration sigma (1 σ)*
T06 (275 ppm)	1	O	23,94	0,89
		Mn	**	**
		Fe	76,28	0,96
	2	O	24,41	2,08
		Ca	2,12	0,50
		Fe	73,47	2,08
	3	O	17,77	1,26
		Mn	0,18	0,75
		Fe	82,05	1,39
	4	O	21,80	1,62
		Ca	2,88	0,42
		Fe	75,32	1,62
T28 (75 ppm)	1	O	21,03	1,89
		Ca	3,08	0,51
		Fe	75,89	1,89
	2	Si	1,61	0,32
		Fe	98,39	0,32
	3	O	20,61	1,64
		Fe	79,39	1,64
	4	O	13,04	1,36
		Fe	86,96	1,36
	5	O	25,66	2,65
		Mg	3,02	0,70
		Ca	5,62	0,75
		Fe	65,71	2,55

*Valeur absolue

**Valeurs inférieures à la limite de détection

La figure 3.15 et le tableau 3.7 présentent les points analysés par diffraction rayon X sur les coupons Essai T20 et T23 avec une concentration de 1100ppm et une vitesse d'écoulement respective de 0,05 m/s et 2,13 m/s.

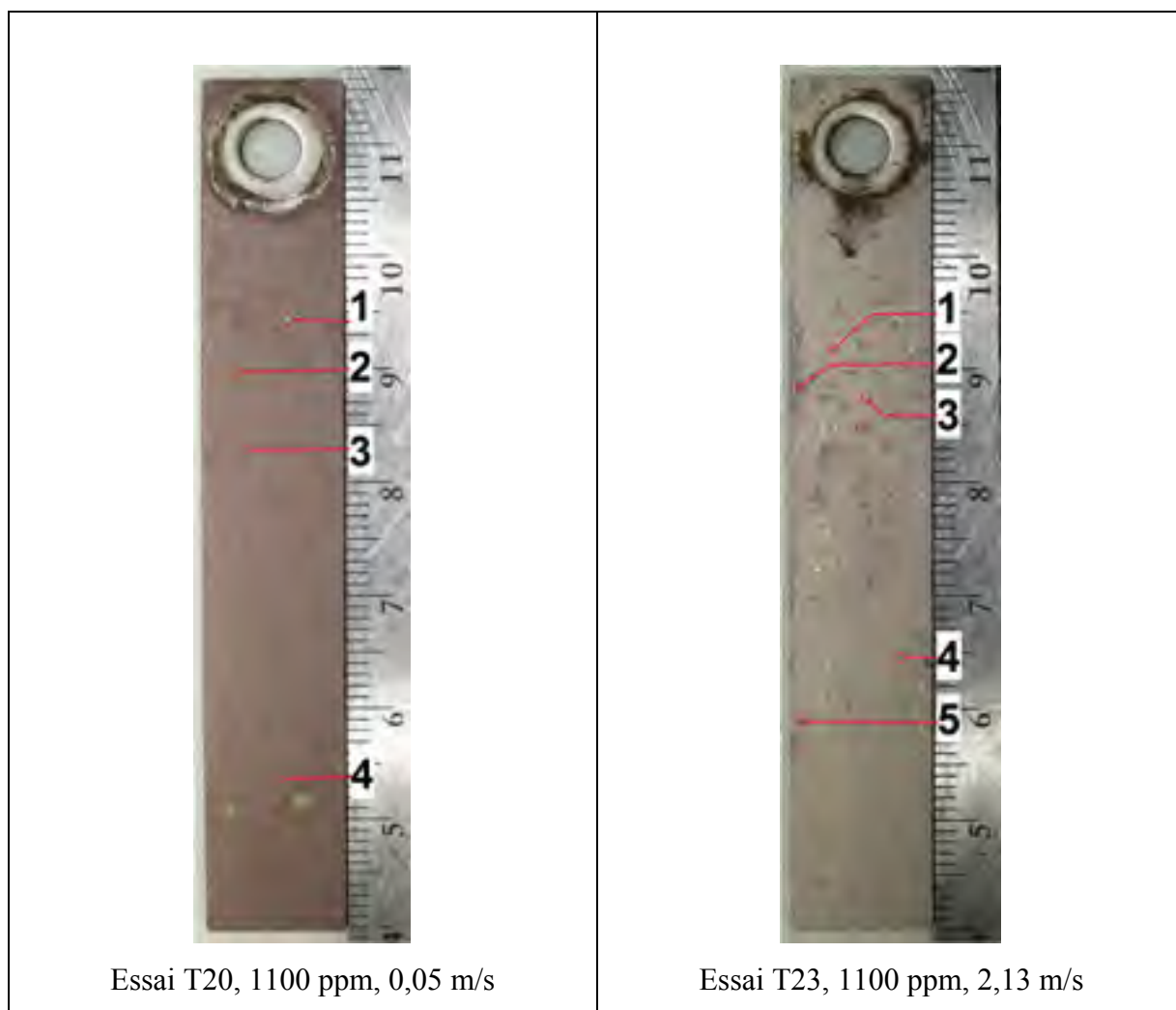


Figure 3.15 Coupons en acier doux- Essai T20 et T23 analysés par diffraction rayon X

Tableau 3.7 Éléments trouvés sur les coupons Essai T 20 et T 23 par diffraction rayon X

Coupons	Points	Éléments	Concentration %. p/p	Concentration sigma (1 σ)*
T20 (1100 ppm)	1	Fe	100	0
	2	Fe	100	0
	3	O	9,6	1,42
		F	3,21	3,53
		Si	1,35	0,33
		Ca	0,37	0,37
		Fe	84,1	3,36
	4	O	9,40	1,30
		Fe	90,60	1,30
T23 (1100 ppm)	1	O	13,65	0,98
		Fe	86,35	0,98
	2	Si	1,96	0,34
		Fe	98,04	0,34
	3	Si	1,31	0,2
		Fe	98,69	0,2
	4	W	4,22	1,01
		Fe	95,78	1,01
	5	O	9,06	1,26
		Fe	90,94	1,26

*Valeur absolue

Globalement, le fer (Fe) et l'oxygène (O) sont les deux éléments qui sont retrouvés en majorité sur les coupons, tandis que les autres éléments sont retrouvés en plus faible concentration. Le calcium (Ca) et le magnésium (Mg) qui composent la dureté de l'eau se retrouvent sur les coupons (T03, T06, T28 et T50) dont la concentration de tanins n'était pas assez élevée. Les tanins réagissent avec la dureté pour la neutraliser et empêchent l'entartrement des surfaces, il est possible de les retrouver sur les surfaces puisqu'on en retrouve dans l'eau de la ville de Montréal.

En observant l'analyse de la qualité d'eau des usines Atwater et Charles-J.-Des-Baillets qui desservent l'ÉTS (Voir ANNEXE II, p.77), La concentration moyenne de calcium (Ca) est de 31,96 mg/L (79,9 mg/L éq. CaCO_3) ainsi que 8,21 mg/L pour le magnésium (Mg) (28.48 mg/L éq. MgCO_3).

Deux échantillons d'eau de procédé, obtenus après un essai à 275 ppm et un essai à 550 ppm, ont été analysés par un laboratoire indépendant, le Groupe EnvironneX, afin de mesurer la concentration de fer et de cuivre (Voir ANNEXE III p.85). Le cuivre est un métal plus noble que l'acier, c'est-à-dire que sa présence pourrait entraîner de la corrosion galvanique. Au départ, l'analyse d'eau de la ville de Montréal spécifie une concentration de 0,09 mg/L, mais la présence d'élément en cuivre dans le montage fait grimper ce chiffre à 0,91 mg/L (275 ppm) et 0,99 mg/L (550 ppm). Il n'y a pas de différence significative puisque le seuil de détection est de 0,1 mg/L. Aucun élément de cuivre (Cu) n'a été retrouvé dans les taches noires, brunes ou d'oxyde de fer, la dégradation de la surface n'est donc pas causée par une corrosion galvanique associée au cuivre.

Le montage expérimental comporte des éléments contenant du fer (chauffe-eau, pompe de recirculation), leurs surfaces peuvent se dégrader et relâcher des particules de fer en suspension et/ou dissoutes. Dans les deux échantillons, la concentration de fer est inférieure à 0,1 mg/L (limite de détection), il y a donc une très faible concentration de fer dans l'eau. Par conséquent, la présence de fer dans les taches noires et brunes s'explique très probablement par une altération de la surface du coupon qui forme ces taches surélevées sous forme de petites bosses. La figure 3.16 représente la répartition moyenne des différents éléments analysés sur l'ensemble des coupons.

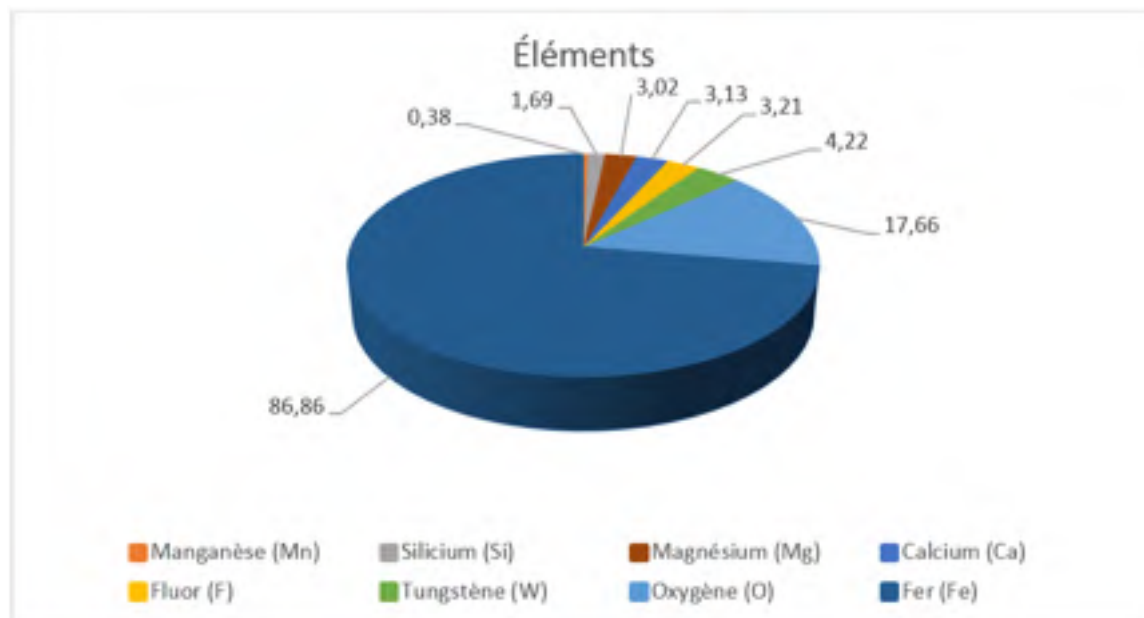


Figure 3.16 Répartition moyenne des divers éléments chimiques retrouvés sur les coupons (T03, T06, T20, T23, T28 et T50)

La silice (SiO_2) est faiblement présente dans l'eau de la ville de Montréal, mais pourrait expliquer la présence du silicium (Si) sur les coupons analysés. Le manganèse (0,36 ppb dans l'eau de la ville) est présent en très faible pourcentage. Cependant, l'acier 1010 contient entre 0,30 et 0,60% de manganèse dans sa composition (Matweb, 2016). Sous la barre du 1%, ce n'est pas assez significatif pour avoir un réel impact. L'élément de fluor (F) peut provenir du fluorure (F^-) présent dans l'eau de la ville. La présence de tungstène (W) à un seul point peut être causée par une contamination lors de l'analyse.

La composition des taches noires et brunes peut varier dépendamment des ratios fer/oxygène retrouvés. À la base, il y a présence d'oxyde de fer (Fe_2O_3), appelé aussi rouille d'une couleur rougeâtre. Cependant, lorsqu'il est exposé à l'humidité, l'oxyde de fer peut former d'autres composés tels que la magnétite. Cette magnétite (Fe_3O_4) peut se former dans un environnement alcalin et désoxygéné (Dr. Zahib Amjad et al., 2015).

La magnétite de couleur noire se forme à une température supérieure à 50°C à partir des dépôts d'hydroxyde de fer(II) ($(\text{Fe}(\text{OH})_2)$) (Joan Estil-les et al., 2009). L'hydroxyde de fer(III), $(\text{Fe}(\text{OH})_3)$ a une couleur « brun foncé », ce qui pourrait expliquer la présence de taches brunes. L'analyse par diffraction rayon X indique le pourcentage des éléments présents, mais pas le type de composé créé par ces éléments. L'objectif principal de cette analyse est de s'assurer qu'il n'y ait pas de cuivre sur les coupons afin d'éviter la présence de corrosion galvanique associée à cet élément. La présence des taches n'est pas souhaitable, peu importe ce qui les compose, car, en grattant les taches, on constate qu'il y a une cavité sous cette couche.

3.5 Spectrophotomètre UV-Vis

La technique utilisée pour mesurer le résiduel de tanins est l'absorbance, la couleur rouge caractéristique des tanins permet de mesurer la concentration dans le domaine du visible (420 nm) en fonction de l'intensité de la couleur. Sur le terrain, des appareils de poche sont utilisés par les techniciens de services pour mesurer la concentration de tanin tels que le Hach DR890. Celui-ci, comme plusieurs autres appareils de ce genre, possède des longueurs d'onde fixes et limitées (420 nm, 520 nm, 560 nm, 610 nm); dans cette étude, la longueur d'onde utilisée est 420nm. Cependant, la fiabilité des résultats diminue considérablement lorsque la concentration est faible. Pour déterminer la longueur d'onde optimale, le spectrophotomètre Spectroquant Pharo 300 balaye les échantillons à l'aide d'une gamme de longueurs d'onde qui varie de 190 nm à 1100 nm. L'absorbance d'une solution suit la loi de Beer-Lambert qui spécifie que le ratio de l'intensité lumineuse transmise sur l'intensité incidente dans un milieu décroît de façon logarithmique avec l'augmentation de la concentration de la solution ou du chemin parcouru par la lumière (James Gordon et al., 2002). La loi de Beer-Lambert est la suivante :

$$A_b = -\log_{10}(T) = -\log_{10}\left(\frac{I}{I_0}\right) = \epsilon b C \quad (3.1)$$

où A_b représente l'absorbance, T est la transmittance, I est l'intensité lumineuse transmise, I_0 est l'intensité lumineuse incidente, ϵ est l'absorptivité molaire en $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, b est la

distance parcourue par la lumière en cm et C est la concentration molaire de la solution en mol L^{-1} . La figure 3.17 présente l'absorbance des tanins en fonction de la longueur d'onde et la figure 3.18 présente l'absorbance moyenne pour chaque concentration de tanin en fonction de la longueur d'onde.

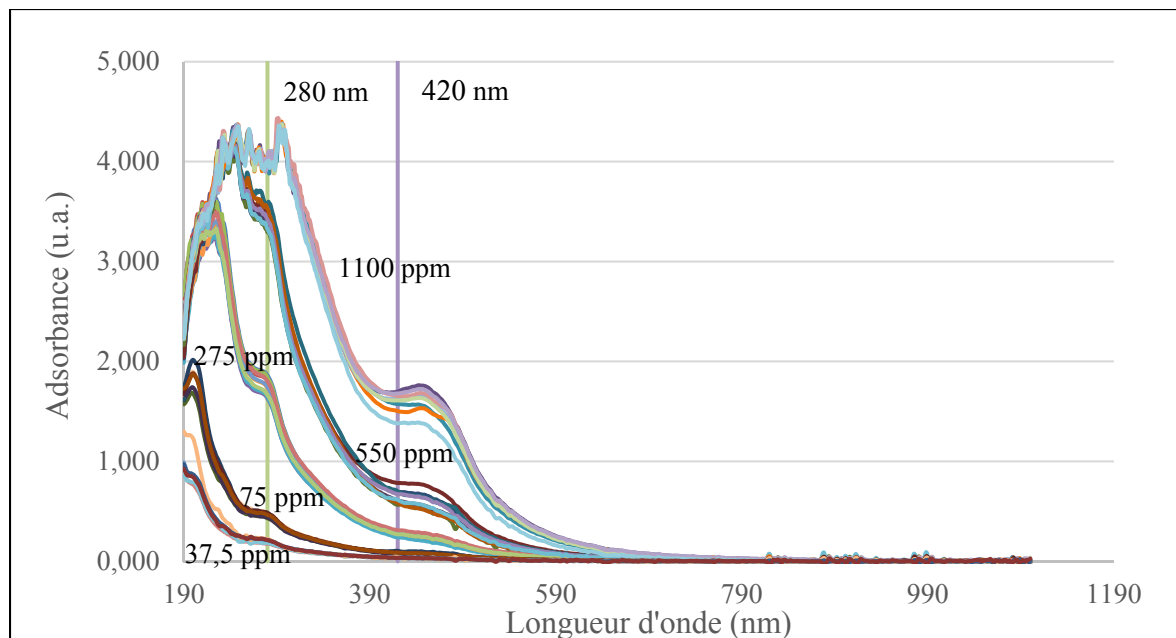


Figure 3.17 Absorbance du TG 3304 en fonction de la longueur d'onde pour différentes concentrations de tanins (Spectroquant Pharo 300)

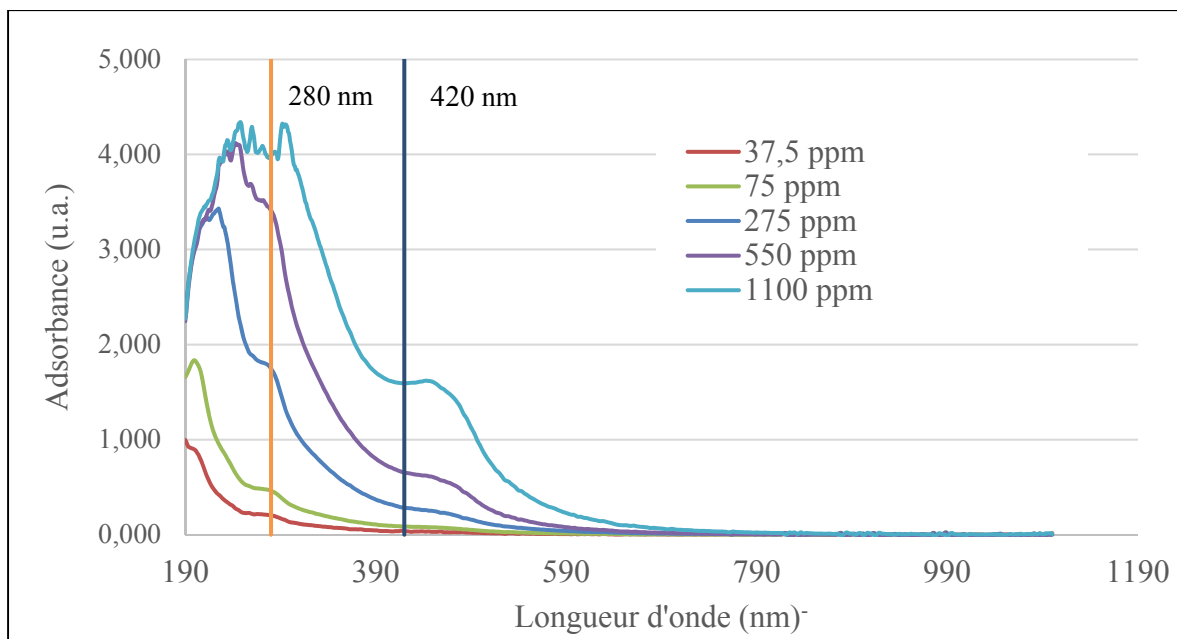


Figure 3.18 Absorbance moyenne du TG 3304 en fonction de la longueur d'onde pour différentes concentrations de tanins (Spectroquant Pharo 300)

Les échantillons sont soumis à un large spectre de longueurs d'onde (190 nm à 1100 nm). L'absorbance varie en fonction de ces longueurs d'onde, mais aussi en fonction de la concentration de tanins, soit plus cette concentration est élevée, plus l'absorbance sera élevée aussi. Peu importe la concentration, l'augmentation de la longueur d'onde fait chuter l'absorbance à un point tel qu'à partir de 600 nm, les courbes tendent vers zéro. En observant la moyenne pour chaque concentration à l'exception de 1100 ppm, un épaulement caractéristique est observable à une longueur d'onde de 280 nm. Cette caractéristique spécifique permet de s'assurer que ce sont bel et bien les tanins qui sont mesurés. L'utilisation d'une longueur d'onde de 420 nm rend la mesure beaucoup moins précise, car dans certains cas, l'absorbance est trop faible. À 1100 ppm et 280 nm, les résultats ne sont pas fiables, car la solution est trop opaque ce qui empêche la lumière de passer au travers. En d'autres termes, la linéarité de la loi de Beer-Lambert n'est plus observée. Le tableau 3.8 compare les absorbances obtenues à 280 nm et 420 nm avec le Spectroquant Pharo 300.

Tableau 3.8 Absorbances pour les longueurs d'onde 280 nm et 420 nm en fonction des différentes concentrations de tanins

Concentrations (ppm)	Absorbance (Spectroquant Pharo 300)			
	$\lambda = 280 \text{ nm}$		$\lambda = 420 \text{ nm}$	
	Moyenne	Écart-type	Moyenne	Écart-type
37,5	0,204	0,019	0,039	0,004
75	0,462	0,024	0,086	0,009
275	1,748	0,086	0,282	0,022
550	3,409	0,099	0,653	0,068
1100	3,994	0,037	1,592	0,098

À faible concentration de tanins soit ≤ 50 ppm, l'absence d'un épaulement caractéristique à 420 nm ne garantit pas l'exactitude et la précision des résultats, les absorbances sont plus faibles. Les pentes peuvent varier et la précision de l'appareil fait en sorte que les résultats pour un même échantillon varient d'une analyse à l'autre. Le tableau 3.9 présente les absorbances initiales pour chaque concentration pour une longueur d'onde de 280 nm et 420 nm.

Tableau 3.9 Concentrations initiales avec le Hach DR890 et l'UV-Vis

Concentrations (ppm)	DR890 (ppm) Non-Filtré	DR890 (ppm) Filtré	UV/Vis (ppm) Filtré
	420 nm		280 nm*
37,5	31,3	31,0	32,5
75,0	55,2	51,9	58,0
275	211	208	221
550	327	317	418

* Résultats pondérés pour une même distance parcourue par le faisceau de lumière.

Il n'y a pas de différences significatives entre les échantillons non filtrés et filtrés, elles sont à l'intérieur de l'erreur expérimentale. Le DR890 et le spectrophotomètre UV/Vis n'utilisent pas le même type de cellule, respectivement ronde (diamètre=25 mm) et carré (côté=5 mm).

Il faut donc pondérer les résultats pour permettre une comparaison puisque la lumière ne parcourt pas la même distance. Il ne semble pas y avoir de différence significative pour une faible concentration, mais cet écart augmente plus la concentration augmente. Ces écarts s'expliquent, tout d'abord par la longueur d'onde choisie, 280 nm étant la longueur d'onde optimale à utiliser avec les tanins. Il y a d'autres facteurs soient : les composantes utilisées, l'erreur de lecture, la calibration des appareils qui peuvent différer et le type de verre utilisé pour fabriquer les cellules. Le tableau 3.10 présente les résultats moyens obtenus en ppm pour chaque concentration. La conversion de l'absorbance à ppm est réalisée à l'aide d'une courbe de calibration développée par la compagnie TGWT.

Tableau 3.10 Différences entre le Hach DR890 et de l'UV-Vis pour chaque concentration de tanins utilisée

Concentrations résiduelles						
Concentrations de tanins (ppm)	DR890 (ppm) Non-Filtré		DR890 (ppm) Filtré		UV/Vis (ppm) Filtré	
	420 nm				280 nm*	
	Moyenne	Écart-type (%)	Moyenne	Écart-type (%)	Moyenne	Écart-type (%)
37,5	22,7	7,5	18,7	17,7	23,4	9,3
75,0	50,0	5,0	41,1	10,9	53,2	5,1
275	138	3,8	128	4,2	201	4,9
550	343	8,6	284	9,7	392	2,9

* Résultats pondérés pour une même distance parcourue par le faisceau de lumière.

Tout d'abord, il y a une différence entre le même échantillon filtré et non filtré. La présence de matières en suspension et de matières dissoutes (fer, cuivre, etc.) altère les résultats. Les molécules de tanins réagissent avec les ions de fer, mais comme un réseau fermé n'est théoriquement jamais purgé, ces molécules continuent de circuler. L'utilisation d'une filtration à 0,22 µm permet d'enlever certains éléments en suspension qui altèrent la lecture.

Ces éléments changent l'opacité et la couleur de l'échantillon mesurée et augmente, de façon erronée, le résultat, donc la concentration réelle de tanins est inférieure à la lecture obtenue par l'appareil.

Le spectrophotomètre UV-Vis utilise un balayage des longueurs d'onde situées de 190 nm à 1100 nm ce qui a permis de déterminer que la longueur d'onde optimale pour les tanins est à 280 nm. Par la suite, l'absorbance est convertie en concentration en utilisant une courbe de calibration standard. Les résultats diffèrent un peu entre le DR890 (420 nm) et le Spectrophotomètre (280 nm), car le niveau d'excitation des molécules (ϵ : coefficient d'absorptivité molaire) n'est pas le même, les tanins réagissent beaucoup plus à 280 nm.

En observant la figure 3.17, pour un même échantillon, l'absorbance est différente pour une longueur d'onde à 280 nm et à 420 nm, l'intensité des courbes de calibration n'est pas la même. Par exemple, pour une concentration d'ingrédients actifs de 275 ppm, la moyenne des résultats est autour de 201 ppm. La seule exception est à 1100 ppm d'ingrédients actifs (une solution à 4000 ppm) où le résultat est très inférieur, l'opacité de la solution affecte donc les résultats. Le résultat moyen au DR890 pour 275 ppm de 128 ppm, ce qui est très inférieur à la réalité et ceci est dû qu'à 420 nm, l'absorbance des tanins est faible. Les résultats ne sont pas stables, pour un même échantillon, en répétant les lectures, les résultats varient constamment.

CONCLUSION

L'objectif principal de ce projet est de déterminer, dans des conditions réelles et semi-pilote, si la concentration de tanins et la vitesse de l'écoulement ont un effet sur les propriétés de la couche protectrice créée par les tanins purifiés.

Des essais en laboratoire effectués dans trois environnements, soient : ouvert, fermé en présence d'oxygène et fermé en l'absence d'oxygène, ont permis d'étudier l'impact de l'oxygène sur la couche protectrice. En présence d'une grande quantité d'oxygène, la protection de la surface ne se fait pas, il y a formation sur la surface d'une couche noire comportant, entre autres, du fer. En l'absence d'oxygène, le coupon reste en bon état, il y a formation d'une couche protectrice. La présence d'oxygène dans un système nuit considérablement à la protection des surfaces. Les tanins réagissent fortement avec l'oxygène puisqu'ils sont des réducteurs.

La concentration cible recommandée (275 ppm) ne s'est pas avérée suffisante au démarrage de l'unité semi-pilote pour bien le protéger. L'analyse d'image a démontré que le pourcentage de surfaces endommagées des coupons en acier diminue grandement en doublant la concentration de tanins dans le réseau soit de 275 à 550 ppm. De plus, avec une concentration de tanins suffisante, et ce peu importe la vitesse d'écoulement, il n'y a pas de différences majeures dans le pourcentage de la surface endommagée. Donc, le cisaillement à la surface induit par la vitesse d'écoulement n'a pas d'effet sur la couche protectrice à condition que la concentration de tanins soit suffisante pour réagir avec l'oxygène et protéger la surface.

Les coupons soumis à des concentrations de 37,5, 75 et 275 ppm présentent des taches noires, brunes et d'oxyde de fer sur leurs surfaces tandis qu'à des concentrations de 550 et 1100 ppm, les coupons présentent des surfaces propres sans dommages significatifs.

L'analyse par diffraction rayon X a démontré que les principaux éléments chimiques retrouvés sur les coupons sont du fer (Fe) environ 87% et de l'oxygène (O) environ 18%. Malgré la présence de cuivre dans l'eau, l'absence d'ions de ce métal sur les coupons confirme qu'il ne s'agit pas de corrosion galvanique associé à cet élément.

La présence d'éléments en suspension dans l'eau d'un réseau nuit aux mesures des concentrations de tanins. Il est donc primordial de filtrer les échantillons, car il y a des différences dans les résultats avant et après la filtration qui peuvent conduire à des erreurs d'interprétation (concentration réelle inférieure à la concentration mesurée). La présence d'un épaulement caractéristique à 280 nm confirme qu'il s'agit de la longueur d'onde optimale pour mesurer les tanins pour deux raisons soient : l'intensité est plus élevée et le résultat n'est pas influencé par la couleur de la solution (domaine ultraviolet). Du même coup, cela prouve que l'utilisation d'une longueur d'onde de 420 nm, utilisée par les appareils portables (Hach, Taylor, Pyxis, etc.), n'est pas adéquate pour obtenir une mesure exacte et précise des tanins lorsque la concentration est inférieure à environ 50 ppm et moins. L'utilisation d'inhibiteurs de corrosion tels que les tanins est nécessaire pour assurer l'intégrité et la longévité des réseaux fermés. Ces recherches ont permis d'augmenter la compréhension des capacités et des limites des produits à base de tanins pour le traitement des réseaux fermés.

RECOMMANDATIONS

En se basant sur les résultats de la présente recherche, il serait préférable d'utiliser une concentration plus élevée que la concentration cible, au démarrage d'un système, afin de bien protéger les surfaces et réagir avec l'oxygène. Il y a une grande différence entre le pourcentage de surfaces endommagées à 275 ppm et à 550 ppm. Des essais à des concentrations de tanins, situées entre ces deux limites, devraient être effectués afin de déterminer la concentration critique de tanins. En observant l'effet de l'oxygène, en plus de la perte d'eau et de produit, en cas de fuite, il est recommandé d'injecter le produit à base de tanins de façon continue proportionnellement à la quantité d'eau d'appoint et de maintenir le pH dans la plage cible. La stabilité des tanins devrait être étudiée en effectuant des essais à plus long terme.

Un réseau fermé peut contenir différents types de métaux dont majoritairement l'acier, mais aussi le cuivre et aluminium. Les essais devraient être répétés pour l'aluminium et le cuivre pour s'assurer que tous les matériaux sont bien protégés et que les paramètres d'opération recommandés pour un matériau ne nuisent pas aux autres.

Des modifications devraient être apportées au montage expérimental afin de permettre l'injection de produit en opération. Cette modification permettrait d'étudier différentes configurations, telles qu'injecter une concentration supérieure à la concentration cible recommandée et laisser le système se stabiliser tout en assurant que la concentration ne soit jamais inférieure à 275 ppm. Un système de refroidissement pourrait être aussi intégré à l'unité semi-pilote pour étudier l'effet de l'eau froide dans les réseaux d'eau glacée pour les systèmes de climatisation.

Les divers appareils de spectrométrie peuvent utiliser différents types de cellules avec diverses épaisseurs. Malgré qu'une longueur d'onde de 420 nm permet de mesurer les tanins avec prudence, il est recommandé d'utiliser une longueur d'onde de 280 nm.

Les absorbances sont plus élevées à cette longueur d'onde ce qui rend la mesure de la concentration de tanins plus juste et précise. Il est important de pondérer les résultats en fonction du diamètre de la cellule, soit la distance parcourue par le faisceau de lumière. Ceci permet de comparer les appareils de mesure entre eux, car selon la loi de Beer-Lambert, plus l'épaisseur est grande plus l'absorbance augmente.

ANNEXE I

COURBE DE PERFORMANCE DU MONTAGE

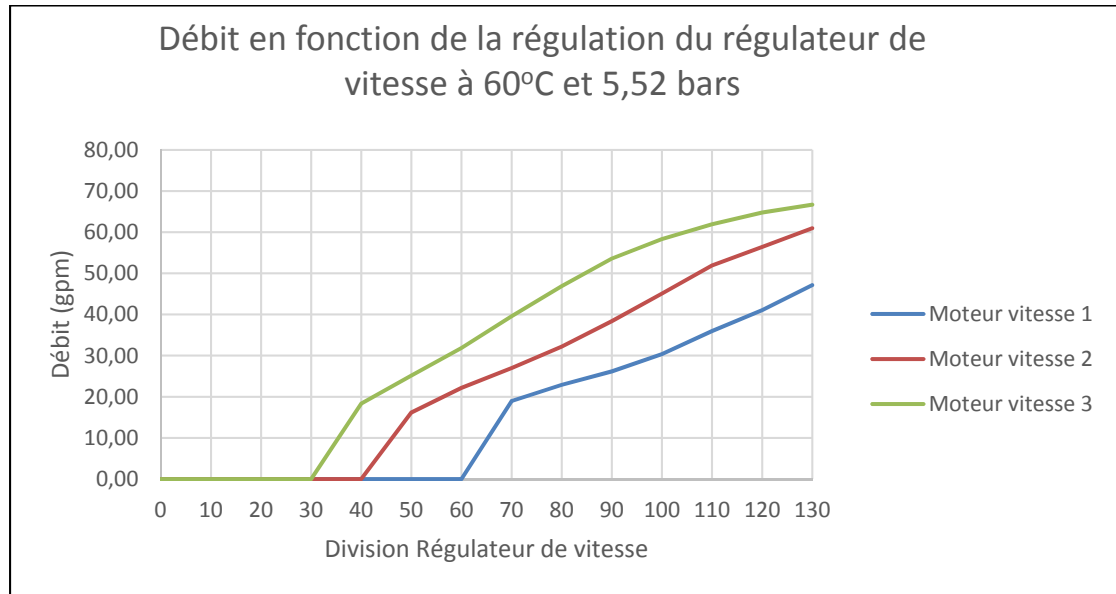


Figure A I-1 Courbe de performance de la pompe de recirculation

ANNEXE II

ANALYSE D'EAU DE LA VILLE DE MONTRÉAL

Le tableau suivant présente les résultats de la qualité de l'eau potable produite par les usines Atwater et Charles-J.-Des-Baillets et distribuée en réseau. Les rapports de qualité de l'eau de la ville de Montréal sont disponibles sur le site web de la ville (<http://ville.montreal.qc.ca>)

PARAMÈTRES	RECOMMANDATIONS SANTÉ CANADA (2014)	RÈGLEMENT SUR LA QUALITÉ DE L'EAU POTABLE (Q-2, R-40)	EAU POTABLE CONCENTRATION		
			MIN.	MOYENNE	MAX.
Caractéristiques physiques					
Conductivité (µS/cm) **	—	—	234	314	353
Couleur (U.C.V.) **	≤15 ¹	—	<0.3	0.98	5.00
Indice d'agressivité **	—	—	11.5	12.0	12.3
Indice de Ryznar **	—	—	7.8	8.8	9.4
Indice de saturation de Langelier **	—	—	-0.87	-0.37	0.24
pH (unités)	6.5 - 8.5	6.5 - 8.5	7.40	7.95	8.20
Solides fixes (mg/l) **	—	—	90	141	155
Solides totaux (mg/l) **	≤500 ¹	—	166	183	264
Température (°C) **	—	—	0.00	6.12	21.00
Turbidité (U.T.N.)	≤1.0	≤1 si ≤1 ²	0.15	0.24	0.54
Caractéristiques bactériologiques					
			MOYENNE ANNUELLE		
Coliformes totaux (PNE ou ABS/100ml)	>90% ABS ³	>90% ABS ³	99.9% ABS		
E. coli (PNE ou ABS/100ml)	ABS ³	<1 ou ABS ³	100% ABS		
BNAA (U.F./Cm ²)	—	—			
Caractéristiques chimiques organiques et inorganiques (mg/l)					
Antimoine (Sb)	≤0.005	≤0.006	0.00013	0.00014	0.00015
Alcalinité (eq. CaCO ₃) **	—	—	60	92	101
Aluminium (Al) **	<0.1	—	0.00485	0.00977	0.28850
Argent (Ag) **	—	—	<0.00003	<0.00003	0.00009
Arsenic (As)	≤0.010	≤0.010	0.00076	0.00082	0.00087
Baryum (Ba)	≤1.0	≤1.0	0.02066	0.02096	0.02110
Bore (B)	≤5	≤5.0	<0.02	<0.02	<0.02
Bromates (BrO ₃) ⁴	≤0.01	≤0.010	<0.0001	<0.0004	<0.0017
Cadmium (Cd)	≤0.005	≤0.005	<0.00003	<0.00003	<0.00003
Calcium (Ca) **	—	—	28.40	31.95	35.68
Carbone organique total **	—	—	1.51	2.01	2.66
Chlorures (Cl) **	≤250 ¹	—	25.46	27.17	28.65
Chrome total (Cr)	≤0.05	≤0.050	0.00001	0.00015	0.00026
Cobalt (Co) **	—	—	<0.00002	<0.00002	0.00002
Cuivre (Cu) ⁷	≤1.0 ¹	≤1.0	0.05767	0.06849	0.11930
Cyanures (CN) ⁸	≤0.2	≤0.20	<0.004	<0.004	<0.004
Dureté totale (CaCO ₃) **	—	—	107	116	132
Fer (Fe) **	≤0.3 ¹	—	0.01	0.02	0.03
Fluorures (F) ⁹	≤1.5	≤1.50	0.13	0.13	0.13
Magnésium (Mg) **	—	—	7.40	8.21	9.11
Manganèse (Mn) **	≤0.05 ¹	—	0.00003	0.00036	0.00077
Mercurie (Hg)	≤0.001	≤0.001	<0.00003	<0.00003	<0.00003
Nickel (Ni) **	—	—	0.00042	0.00051	0.00081
Nitrites (NO ₂ -N) ⁴ + nitrates (NO ₃ -N)	≤1 + ≤10	≤10.0	0.26	0.33	0.52
Plomb (Pb) ¹	≤0.010	≤0.010	0.00070	0.00085	0.00100
Potassium (K) **	—	—	1.43	1.58	1.78

PARAMÈTRES	RECOMMANDATIONS SANTÉ CANADA (2014)	RÈGLEMENT SUR LA QUALITÉ DE L'EAU POTABLE (Q-2, R-40)	EAU POTABLE		
			CONCENTRATION		
			MIN.	MOYENNE	MAX.
Caractéristiques chimiques organiques et inorganiques (mg/l)					
Sélénium (Se)	≤0.05	≤0.010	<0.00021	<0.00021	0.00039
Silice (SiO ₂) **	—	—	0.55	0.90	1.20
Sodium (Na) **	≤200 ¹	—	13.43	14.74	16.39
Sulfates (SO ₄) **	≤500 ¹	—	22.80	24.36	27.16
Uranium (U)	≤0.02	≤0.020	0.00032	0.00034	0.00036
Zinc (Zn) **	≤5.0 ¹	—	<0.00017	0.00059	0.00171

PARAMÈTRES	RECOMMANDATIONS SANTÉ CANADA (2014)		RÈGLEMENT SUR LA QUALITÉ DE L'EAU POTABLE (Q-2, R-30)	EAU POTABLE MAXIMUM MESURE (µg/L)
Carbamates				
Bendiocarbe *	-		27	N.D.
Carbaryl *	90		70	N.D.
Carbofurane *	90		70	N.D.
Composés organiques volatils (COVs)				
1,1,1,2-Tétrachloroéthane	-		-	N.D.
1,1,1-Trichloroéthane	-		-	N.D.
1,1,2,2-Tétrachloroéthane	-		-	N.D.
1,1,2-Trichloroéthane	-		-	N.D.
1,1-Dichloroéthane	-		-	N.D.
1,1-Dichloroéthylène	14		10	N.D.
1,1-Dichloropropène	-		-	N.D.
1,2,3-Trichlorobenzène	-		-	N.D.
1,2,3-Trichloropropane	-		-	N.D.
1,2,4-Trichlorobenzène	-		-	N.D.
1,2,4-Triméthylbenzène	-		-	N.D.
1,2-Dibromo-3-chloropropane	-		-	N.D.
1,2-Dibromoéthane	-		-	N.D.
1,2-Dichlorobenzène	200	3 ¹	150	N.D.
1,2-Dichloroéthane	5		5	N.D.
1,2-Dichloropropène	-		-	N.D.
1,3,5-Triméthylbenzène	-		-	N.D.
1,3-Dichlorobenzène	-		-	N.D.
1,3-Dichloropropène	-		-	N.D.
1,4-Dichlorobenzène	5	1 ¹	5	N.D.
1-Chlorobutane	-		-	N.D.
1-Propène-3-chloro	-		-	N.D.
2,2-Dichloropropane	-		-	N.D.
2-Butanone	-		-	N.D.
2-Chlorotoluène	-		-	N.D.
2-Nitropropane	-		-	N.D.
4-Chlorotoluène	-		-	N.D.
4-Isopropyltoluène	-		-	N.D.
Acrylonitrile	-		-	N.D.
Benzène	5		0.5	N.D.
Bromobenzène	-		-	N.D.
Bromochlorométhane	-		-	N.D.
Bromoforme	-		Voir note 3	0.95
Bromodichlorométhane	-		Voir note 3	13.70
Bromométhane	-		-	N.D.
Chloroacétonitrile	-		-	N.D.
Chlorobenzène	60	30 ¹	60	N.D.
Chlorodibromométhane	-		Voir note 3	6.17
Chloroéthane	-		-	N.D.

PARAMÈTRES	RECOMMANDATIONS SANTÉ CANADA (2014)		RÈGLEMENT SUR LA QUALITÉ DE L'EAU POTABLE (Q-2, R-40)	EAU POTABLE
				MAXIMUM MESURÉ (µg/L)
Composés organiques volatils (COVs)				
Chloroforme	-		Voir note 3	40,54
Chlorométhane	-		-	N.D.
Chlorure de vinyle	2		2	N.D.
cis-1,2-Dichloroéthylène	-		-	N.D.
cis-1,3-Dichloropropène	-		-	N.D.
Dibromométhane	-		-	N.D.
Dichlorodifluorométhane	-		-	N.D.
Dichlorométhane	50		50	N.D.
Diéthyléther	-		-	0,15
Disulfure de carbone	-		-	N.D.
Éthylbenzène	140	1,8 ¹	-	N.D.
Hexachlorobutadiène	-		-	N.D.
Hexachloroéthane	-		-	N.D.
Isopropylbenzène	-		-	N.D.
Méthacrylonitrile	-		-	N.D.
Méthyl acrylate	-		-	N.D.
Méthyl méthacrylate	-		-	N.D.
MTBE (méthyl tert-butyl éther)	-	15 ¹	-	N.D.
m-Xylène + p-Xylène + o-Xylène	90	200 ¹	-	N.D.
Naphtalène	-		-	N.D.
n-Butylbenzène	-		-	N.D.
n-Propylbenzène	-		-	N.D.
Propionitrile	-		-	N.D.
sec-Butylbenzène	-		-	N.D.
Styrène	-		-	N.D.
tert-Butylbenzène	-		-	N.D.
Tétrachloroéthylène	30	-	25	N.D.
Tétrachlorure de carbone	2	-	5	N.D.
Tétrahydrofurane	-		-	N.D.
Toluène	60	24 ¹	-	0,05
trans-1,2-Dichloroéthylène	-		-	N.D.
trans-1,3-Dichloropropène	-		-	N.D.
Trans-1,4-dichloro-2-butène	-		-	N.D.
Trichloroéthylène	5	-	5	N.D.
Trichlorofluorométhane	-		-	N.D.
Trihalométhanes totaux	-		Voir note 3	65,23
Trihalométhanes totaux - Concentration moyenne annuelle	100		80 ²	46,58
Composés phénoliques				
2,3,4,6-Tétrachlorophénol *	100	1 ¹	70	N.D.
2,4-Dichlorophénol *	900	0,3 ¹	700	N.D.
2,4,6-Trichlorophénol *	5	2 ¹	5	N.D.
Pentachlorophénol *	60	30 ¹	42	N.D.
Glyphosate				
Glyphosate *	280		210	N.D.

PARAMÈTRES	RECOMMANDATIONS SANTÉ CANADA (2014)	RÈGLEMENT SUR LA QUALITÉ DE L'EAU POTABLE (Q-2, R-40)	EAU POTABLE MAXIMUM MESURE (µg/L)
Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)			
Benzo(a)pyrène *	0.01	0.01	N.D.
Herbicides			
Alachlore et métabolites *	5	3.5	N.D.
Cyanazine *	-	9	N.D.
Métribudine *	80	80	N.D.
Simazine *	10	9	N.D.
Herbicides de type Chlorophénoxy carboxylique et Trichloroacétate			
2,4-D *	100	70	N.D.
Dicamba *	120	85	N.D.
Dinoseb *	-	7	N.D.
Piclorame *	190	140	N.D.
Pesticides organochlorés			
Métolachlore *	50	35	N.D.
Méthoxychlore *	-	700	N.D.
Trifluraline *	45	35	N.D.
Pesticides organophosphorés			
Azinphos méthyle *	20	17	N.D.
Chlorpyrifos *	90	70	N.D.
Diazinon *	20	14	N.D.
Diméthoate *	20	14	N.D.
Diuron *	150	110	N.D.
Malathion *	190	140	N.D.
Parathion *	-	35	N.D.
Phorate *	2	1.4	N.D.
Terbufos *	1	0.5	N.D.
Autres			
Bromoxynil *	5	3.5	N.D.
Diclofop-méthyle *	9	7	N.D.
Diquat *	70	50	N.D.
Paraquat * (en dichlorures)	10	7	N.D.

- * : Échantillon dans le réseau, analysé en sous-traitance.
 ** : Échantillon à la sortie de l'usine.
 N.D. : Non détecté, plus bas que la limite de détection établie selon la méthode en vigueur.
 D. : Détecté, mais non quantifiable.

Notes :

- 1 : Objectif de qualité esthétique ou organoleptique.
- 2 : La turbidité doit être ≤ 5 UTN, et ne doit pas dépasser 1 UTN dans plus de 5% des mesures au cours d'une période de 30 jours.
- 3 : La concentration moyenne annuelle des trihalométhanes totaux (chloroforme, bromodichlorométhane, chlorodibromométhane et bromoforme) ne doit pas excéder 80 µg/L (ces mesures sont prises en extrémité de réseau).
- 4 : ABS = absence.
- 5 : Objectif de qualité pour la santé.
- 6 : Valeur maximale obtenue à un point d'échantillonnage.
- 7 : Concentration au centre du réseau de distribution. Lorsqu'échantillonné en présence de vieilles entrées de service d'eau construites avant 1970, les teneurs obtenues sont celles retrouvées plus bas.

PARAMÈTRES	RECOMMANDATIONS SANTÉ CANADA (2014)	RÈGLEMENT SUR LA QUALITÉ DE L'EAU POTABLE (Q-2, R-40)	EAU POTABLE		
			CONCENTRATION		
			MIN.	MOYENNE	MAX.
Cuivre et plomb (mg/l)					
Cuivre (Cu)	$\leq 1,0^{-1}$	$\leq 1,0$	0.00650	0.04460	0.12650
Plomb (Pb)	$\leq 0,010$	$\leq 0,010$	0.00021	0.00745	0.02032

ANNEXE III

ANALYSE D'EAU DU MONTAGE EXPÉRIMENTAL

Un test de détection de fer (Fe) et de cuivre (Cu) a été réalisé sur deux échantillons par un laboratoire indépendant, Groupe Environex. Un échantillon d'un essai à 275 ppm (TGWT-01) et un autre à 550ppm (TGWT-02).



2353, Chemin du Lac
Longueuil, Québec J4N 1S4
Tél. (514) 332-6001 Téléc. (514) 332-6065

3705, 6^{ème} rue
Sherbrooke, Québec J1L 1X8
Tél. (819) 481-1469 Téléc. (819) 947-1211

Certificat d'analyse

No M1172825, version 1

Émis le: 2016-05-12

Client: TGWT Clean Technologies inc.
Mme Véronique Martin
452, rue Jean-Niveau
Longueuil, Québec
J4G 1N8

No client: 15006
Tél.: 514-525-8118
Téléc.:
No projet: 20885
Bon de commande: 4655544

Projet: Analyse chimique de l'eau - Système fermé
Sous-projet: Analyse d'eau - Système fermé

Nature de l'échantillon: Eau

No éch.	Description	Résultat	Unité	Norme	Analysé le
2961180	Projet de maîtrise - TGWT-01				
	Prélevé le: 2016-05-05 Par: B.Gaboriau Reçu le: 2016-05-05				
	Cuivre (Cu)	0.91	mg/L		2016-05-11
	Fer (Fe)	<0.10	mg/L		2016-05-11
2961181	Projet de maîtrise - TGWT-02				
	Prélevé le: 2016-05-05 Par: B.Gaboriau Reçu le: 2016-05-05				
	Cuivre (Cu)	0.99	mg/L		2016-05-11
	Fer (Fe)	<0.10	mg/L		2016-05-11

Méthode d'analyse	Description	Reference externe	Procédure interne
Brayage métaux	Digestion acide et ICPMS	MA-200-MET 1.1	ILCE-069


Nicole Vezeau, Microbiologiste agréée (MCA) - Laboratoire de santé
29.11.2016


Christine Gaudet, Chimiste 2014-110

• Ce certificat ne doit pas être reproduit, sans son entier, sans autorisation écrite du Groupe Environex.
• Ce certificat d'analyse est la référence valide en cas de différence avec tout autre document interne.
• Les résultats ne sont valables qu'à l'endroit indiqué à l'analyse. (Prise d'échantillon en laboratoire non autorisé).
• Tous les résultats de cette analyse sont accessibles sur une base Internet à toute époque.

Page 1 de 1

ANNEXE IV

ANALYSE D'EAU OSMOSÉE

Les solutions de tanins utilisées pour les essais dans le montage expérimental sont réalisées avec une part de tanins et une part d'eau osmosée. Une analyse est réalisée par un laboratoire indépendant, Groupe Environex.

Tableau-A IV-1 Paramètres de l'eau osmosée

Conductivité :	5,22 μ S/cm
pH :	6,10
Concentration de fer :	0,02 ppm
Cuivre :	0 ppm



2392, Chemin du Lac
Longueuil, Québec J4W 1G8
Tél. (514) 332-6001 Téléc. (514) 332-6066

3705, Blvd. Industriel
Sherbrooke, Québec J1L 0K8
Tél. (819) 481-1489 Téléc. (819) 587-1211

Certificat d'analyse

No M1206629, version 1

Émis le: 2016-07-21

Client: TGWT Clean Technologies inc.
Mme Stéphanie Turbis
452, rue Jean-Néveu
Longueuil, Québec
J4G 1N8

No client: 15006
Tél.: 514-525-8118
Téléc.:
No projet: 16994
Bon de commande: 4655646

Projet: Analyse chimique de l'eau - Divers
Sous-projet: Vapeur condensée

Nature de l'échantillon: Eau osmosée

No éch.	Description	Résultat	Unité	Norme	Analysé le
3046480	Projet: Analyse d'eau osmosée - TGWT - eau osmosée				
	Prélevé le: 2016-07-14 Par: Stéphanie Turbis Reçu le: 2016-07-14				
	Chlorure	<2.0	mg/L		2016-07-17
	Sulfate	<2.0	mg/L		2016-07-17
	Métaux	-	-		2016-07-19
	Calcium (Ca)	<0.20	mg/L		2016-07-19
	Magnésium (Mg)	<0.10	mg/L		2016-07-19
	Silice extractible (PNA)	<0.5	mg/L		2016-07-19

Méthode d'analyse	Description	Référence externe	Procédure interne
Anions	Chromatographie ionique	MA-300-401 1.3	LCE-060
Sauvage de métaux	ICPMS	MA-200-401 1.1	LCE-069

Stéphanie Turbis
NANCY VÉTEAU, Microbiologiste agréée (MCA), responsable de projet
2016-07-14

Kader Daboud
Kader Daboud, Chimiste, superviseur
2016-07-21

- Ce certificat ne doit pas être reproduit, révisé ou émis sans l'autorisation écrite du Groupe Environex.
- Ce certificat s'applique à la référence valide en cas de différence avec tout autre document Environex.
- Les résultats ne se rapportent qu'aux échantillons reçus.
- (PNA) Analyse de l'eau osmosée.
- Tous les résultats de l'analyse sont soumis à l'approbation écrite de l'analyste et sont à interpréter.

LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- A.Çengel, Yunus, John M. Cimbala. 2014. *Fluid mechanics : Fundamentals and applications*, 3^e éd. « McGraw-Hill Education ». États-Unis : McGraw-Hill, 1024 p.
- American Society of mechanical engineers (ASME), 2003. *Consensus on operating practices for the control of feedwater and boiler water chemistry in modern industrial boilers*, ASME CRTD-34, New York, NY, USA : American Society of mechanical engineers, 46 p.
- American Society for testing and Materials (ASTM), 2011. *Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens*, ASTM G1-03, West Conshohocken, PA, USA : American Society for testing and Materials, 9 p.
- American Society for testing and Materials (ASTM), 2011. *Standard Specification for Rigid Poly(Vinyl Chloride) (PVC) Compounds and Chlorinated Poly(Vinyl Chloride) (CPVC) Compounds*, ASTM D1784-11, West Conshohocken, PA, USA : American Society for testing and Materials, 4 p.
- American Society for testing and Materials (ASTM), 2014. *Standard Specification for Solvent Cements for Chlorinated Poly(Vinyl Chloride) (CPVC) Plastic Pipe and Fittings*, ASTM F493-14, West Conshohocken, PA, USA : American Society for testing and Materials, 6 p.
- American Society for testing and Materials (ASTM), 2015. *Standard Test Method for Corrosivity of Water in the Absence of Heat Transfer (Weight Loss Method)*, ASTM D2688-15, West Conshohocken, PA, USA : American Society for testing and Materials, 7 p.
- American Society for testing and Materials (ASTM), 2015. *Standard Specification for Chlorinated Poly(Vinyl Chloride) (CPVC) Plastic Pipe, Schedules 40 and 80*, ASTM F441-15, West Conshohocken, PA, USA : American Society for testing and Materials, 8 p.
- Amjad, Zahid, Konstantinos D. Demadis. 2015. *Mineral Scales and deposits : Scientific and technological Approaches*, 1^{ière} éd. Amsterdam, Netherlands : Elsevier, 758 p.
- AWT Cooling Subcommittee Corrosion Coupon Monitoring Task Group, (2011), "AWT Recommendations and Guidelines for Corrosion Coupons in Cooling systems", Rockville. MD. USA : Association of Water Technologies (AWT), 11 p.
- C. Rosaler, Robert. 2004. *The HVAC handbook*, 1^{ière} éd. « McGraw-Hill Handbooks ». New York : McGraw-Hill Professional. 1712 p.

- Banica C-E.; Czempik, E.; Vogt, C.; Schneider, F. 2002. «Influence of hot water conditioning on the corrosion behavior of carbon steel». *Materials and Corrosion*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Allemagne, vol. 53, 4, p. 256-263.
- Dargahi, M, R., Gaudreault, A.L.J., Olsson, N., Tufenkji. N., 2014, « Green Chemistry – Purified Tannin Molecules for the Protection of Mild Steel closed-loop systems. », In *AWT 2014 Annual Convention and Exposition*. (Omni Fort Worth and Fort Worth Convention Center, Fort Worth, Texas, USA, Oct 2014) 17 p. Rockwill (MD) : AWT.
- Dargahi, M, R., Gaudreault, A.L.J., Olsson, N., Tufenkji. 2015. « Green Chemistry – Purified Tannin Molecules for the Protection of Low Carbon Steel Clodes-Loop Systems ». *the Analyst*, vol. 22, n°1 (Hiver), p.22-27
- Emd Millipore. 2015. *Emd Millipore : UV/VIS Spectrophotometer*.
<http://www.emdmillipore.com/CA/en/products/analytcs-sample-prep/spectroscopy/uv-vis-spectroscopy/uv-vis-spectrophotometers/udCb.qB.IgMAAAE_9v13.Lxi,nav>.
Consulté le 10 mars 2015.
- Estil-les, Joan, Manual Soria. 2009. « Reducing Corrosion and potential Boiler Failure with Superior Iron Transport Technology ». GE Infrastructure : Water & Process Technologies, < <https://www.gewater.com/kcpguest/document-library.do>>, Consulté le 8 août 2016.
- Frayne, Colin, The Metro Group. 2001. « Early Boiler Water Treatments and the Use of Tannins in Modern Day Programs ». *The Analyst : The voice of the water treatment industry*, vol. 8 , no 4, (Automne), p. 21-30
- Frayne, Colin. 2002. *Boiler Water Treatment - Principles and Practice : Boiler Basics and Steam-Water Chemistry*, 1^{ière} éd. « Water Technology and Water Treatment », Volumes I. Los Angeles : Chemical Publishing Company Inc, 400 p.
- Frayne, Colin. 2002. *Boiler Water Treatment - Principles and Practice : Treatments, Program Design, and Management*, 1^{ière} éd. « Water Technology and Water Treatment », Volumes II. Los Angeles : Chemical Publishing Company Inc, 548 p.

Gaudreault, R.; Dargahi, M.; Weckman, N.; Olsson, A.L.J.; Omanovic, S.; Shwartz, G.; Tufenkji, N., 2013, « *Green Chemistry – with Special Emphasis on Tanin Molecules for the Protection of Aluminium Boilers.* », In *AWT 2013 Annual Convention and Exposition*, (Mohegan Sun, Uncasville, CT, USA, Oct 2013). 26 p. Rockwill (MD) : AWT.

Gordon, James et Stephanie Harman. 2002. « A Graduated Cylinder Colorimeter : An Investigation of Path Lenth and the Beer-Lambert Law ». *Journal of Chemical Education*, vol. 79, n° 5, p. 611-612.

Grundfos. [s.d.]. *Grundfos : Product Center*. En ligne. < <http://product-selection.grundfos.com/product-detail.product-detail.html?custid=GMA&product number=97523134&qcid=85956022> >. Consulté le 15 octobre 2014.

Huillier, Daniel. 2009. « Écoulement en conduites : Écoulement visqueux dans les conduites ». En ligne. 18 p. < http://www.daniel-huillier.fr/Enseignement/Notes_Cours/Pertes_de_Charges/Conduites_Generalites.pdf >. Consulté le 18 juin 2016.

Khanbabaee K, T, van Ree. 2001, « Tannins : Classification and Definition ». *The Royal Society of Chemistry*. vol. 18:p. 641-649.

MatWeb. 2016. *MatWeb : Material Property Data*. En ligne. < <http://matweb.com> >. Consulté le 10 août 2016.

McTigue, Nancy, James M. Symons. 2010. *Thw Water Dictionary : A comprehensive Reference of Water Terminology*, 2^e éd. Denver, Colorado : American Water Works Association, 716 p.

Metal Samples Company. 2014. *Metal Samples : Corrosion monitoring systems*. En ligne. < <http://www.alspi.com/rt4000.htm> >. Consulté le 16 octobre 2014.

Nalco company. 2009. *The Nalco Water Handbook*, 3^e éd. « McGraw-Hill Education ». États-Unis : Mcgraw-Hill, 1280 p.

National Association of Corrosion Engineers (NACE), (2002), « Corrosion costs and preventive strategies in the United States », Houston, Texas, USA, 11 p.

National Institutes of Health. 2016. *ImageJ : Image Processing and Analysis in Java*. En ligne. <https://imagej.nih.gov/ij/index.html>. Consulté le 10 février 2016.

NFFA trieste. 2015. *XRD : X-ray Diffractometer*. <<http://trieste.nffa.eu/areas/characterization/xrd/>>. Consulté le 13 juillet 2016.

Streatfield, E.L. 1962, « Scientific basis of organic boiler water treatment », Houseman Limited, Oslo, Norvège, 8 p.

Technologies propres TGWT, (2013), « Les Tanins », TGWT, Longueuil, Québec, Canada, 8 p.

